

**Explosionstheorie und Funkenzündung
sowie experimentelle Bestimmung der Zündgrenzen
von Olefin/Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen
in Abhängigkeit von der Temperatur**

von
Fritz-Robert Kappler

Erlangen 1974

**Explosionstheorie und Funkenzündung
sowie experimentelle Bestimmung der Zündgrenzen
von Olefin/Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen
in Abhängigkeit von der Temperatur**

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt
von
Fritz-Robert Kappler

Erlangen 1974



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der Einreichung:	7.6.1974
Tag der Promotion :	16.9.1974
Dekan :	Prof. Dr. H. Schlitt
Berichterstatter :	Prof. Dr. H. Hofmann Prof. Dr. S. Peter

Inhaltsverzeichnis

1.	Einführung	1
1.1	Aufgabenstellung	1
1.2	Grundbegriffe und Definitionen	2
2.	Theorie der Selbstentzündung	7
2.1	Wärmeexplosion ohne Berücksichtigung der Materialbilanz	7
2.1.1	Allgemeine Bemerkungen	7
2.1.2	Modell von Semenov	8
2.1.3	Grenzen des Semenov-Modells	13
2.1.4	Modell von Frank-Kamenetzki	14
2.1.5	Vergleich der Ergebnisse von Semenov und Frank-Kamenetzki	19
2.2	Wärmeexplosion unter Berücksichtigung der Materialbilanz	21
2.2.1	Beschreibung des Problems	21
2.2.2	Definition der kritischen Bedingungen	24
2.2.3	Mathematische Lösung des Problems	25
2.2.3.1	Modell von Adler und Enig	25
2.2.3.2	Modell von Tyler und Wesley	26
2.2.3.3	Eigene Erweiterung des Modells von Tyler und Wesley	29
2.2.4	Zusammenfassung	31
2.3	Kettenexplosion	32
2.3.1	Isotherme Kettenexplosion	32
2.3.2	Übergang zur Wärmeexplosion	35
2.3.3	Nichtisotherme Kettenexplosion	37
2.4	"hot spot"-Wärmeexplosion	40
2.4.1	Definition des "hot spot"	40
2.4.2	Mathematische Formulierung	41
2.4.3	Ergebnisse der numerischen Rechnung	42

3.	Funkenzündung	46
3.1	Einleitung	46
3.2	Theoretische Betrachtung zur Mindest- zündenergie	47
3.3	Berücksichtigung von Energie- und Stofftransport	48
3.3.1	Kinetik	48
3.3.2	Modellgleichungen	49
3.3.3	Bestimmung der Parameter und Startwerte	51
3.4	Mathematische Lösung der Modellgleichungen	55
3.4.1	Auswahl einer Lösungsmethode	55
3.4.2	Approximation der Gleichungen	57
3.4.3	Fortran-IV-Rechenprogramm	61
3.5	Ergebnisse der numerischen Rechnung	64
3.6	Diskussion	67
4.	Experimentelle Bestimmung der Zündgrenzen	69
4.1	Kriterien für die Zündgrenzen	69
4.2	Einflußgrößen auf die Zündgrenzen	70
4.2.1	Primärtemperatur	71
4.2.2	Primärdruck	72
4.2.3	Verdünnung durch inerte Stoffe	74
4.2.4	Strömungsgeschwindigkeit	75
4.2.5	Geometrie und Größe des Versuchsgefäßes	75
4.2.6	Richtung der Flammenausbreitung	76
4.2.7	Zündquelle	77
4.2.8	Zündenergie	78
4.3	Beschreibung der Versuchsanordnung	81
4.3.1	Versuchsgefäß mit Funkenstrecke	81
4.3.2	Heizung	82
4.3.3	Zündfunkengerät	84
4.3.4	Gasdosierung	85
4.3.5	Registriereinrichtung	87

4.4	Versuchsdurchführung	88
4.5	Meßergebnisse für die untersuchten Systeme	91
4.5.1	Olefin/Luft und Olefin/Sauerstoff	91
4.5.2	Olefin/Sauerstoff/Stickstoff	92
4.6	Vergleich der Versuchsergebnisse mit Literaturwerten	98
4.7	Bemerkungen zu den experimentellen Versuchsergebnissen	101
4.8	Temperaturabhängigkeit der Zündgrenzen	102
5.	Zusammenfassung und Ausblick	105

Anhang

A.1	Mathematische Lösung partieller Differentialgleichungen	109
A.1.1	Differenzenschema der Crank-Nicolson-Methode	109
A.1.2	Linearisierung des nichtlinearen Gliedes	112
A.1.3	Lösung der Differenzengleichungen	114
A.2	Konstanten für die Differenzengleichungen in Abschnitt 3.4.2	115

Symbolverzeichnis	117
-------------------	-----

Literaturverzeichnis	120
----------------------	-----

1. Einführung

1.1 Aufgabenstellung

Die zunehmende Bedeutung, die Oxidationsprozesse in der chemischen Industrie in den letzten Jahren gewonnen haben, hat unter anderem auch die Notwendigkeit deutlich gemacht, sich näher mit der Frage der Selbstentzündung und der Zündgrenzen von Kohlenwasserstoffen im Gemisch mit Sauerstoff oder Luft zu befassen. Da die technisch wichtigen Reaktionen, die zum Teil unter extremen Temperatur- und Druckbedingungen ablaufen, Gemischzusammensetzungen aufweisen können, bei denen die Möglichkeit besteht, daß sich die langsame Reaktion zu einer unerwünschten Explosion oder sogar zu einer Detonation entwickelt, ist man vor allem aus Gründen der Sicherheit daran interessiert, Reaktionsbedingungen zu schaffen, bei denen eine Explosionsgefahr nicht besteht.

Neben einer Flut von Veröffentlichungen zur experimentellen Ermittlung der Zündgrenzen der verschiedensten Gasgemische, hat es auch nicht an Versuchen gefehlt, eine mathematische Beschreibung und theoretische Lösung des Problems vorzunehmen. Infolge der Komplexität der Aufgabe - es handelt sich um ein Zusammenspiel von Transport- und Strömungsvorgängen in Verbindung mit chemischer Reaktion - treten dabei erhebliche Schwierigkeiten auf und man ist bis heute über bescheidene Lösungsansätze nicht hinausgekommen.

Grundlegende Arbeiten zur Thematik der Zündgrenzenbestimmung stammen von Jost [1], Lewis und v. Elbe [2], sowie Mullins und Penner [3]. Mit Hilfe der von Frank-Kamenetzki [4] und Semenov [5] entwickelten Theorien der Wärme- und Kettenexplosion ist es möglich, experimentelle Ergebnisse über die Selbstentzündung mathematisch zu beschreiben. In neueren Untersuchungen [6,7] wird vorgeschlagen, die Gesichtspunkte der Wärme- und Kettenexplosion in einer gemeinsamen Theorie zu vereinen.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb versucht, ausgehend von einer Gegenüberstellung der verschiedenen Modelle der

Selbstentzündung, ein Modell für die Funkenzündung zu entwickeln, sowie es auf seine Brauchbarkeit und mathematische Lösbarkeit hin zu überprüfen. Eine eingehende Behandlung dieser verschiedenen Modelle erscheint deshalb sinnvoll, weil sich damit für die Funkenzündung analoge Betrachtungen anstellen lassen.

Im allgemeinen sind die Zündgrenzen für die meisten, im Gemisch mit Luft oder Sauerstoff explosiblen Gase bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur bekannt. Eine ausführliche Zusammenstellung der Daten für die einzelnen Gase findet sich bei Nabert und Schön [8], Coward und Jones [9] und Zabetakis [10]. Der Einfluß der Anfangstemperatur ist jedoch in vielen Fällen noch nicht ermittelt.

In einem experimentellen Teil wurde daher, aufbauend auf den in der Literatur beschriebenen Verfahren [9,11,12] eine Apparatur entworfen, die es gestattet, bei Normaldruck die Zündgrenzen von Zweistoff- und Mehrstoffgemischen bei Raumtemperatur und bei Ausgangstemperaturen bis zu 300 °C zu bestimmen, wobei die Zusammensetzung der Gemische in weiten Grenzen variiert werden konnte. Spezielle Untersuchungen wurden für die Olefinkohlenwasserstoffe Äthylen, Propylen und α -Butylen im Gemisch mit Sauerstoff und Stickstoff vorgenommen.

1.2 Grundbegriffe und Definitionen

Es ist bekannt, daß in einem Kohlenwasserstoff/Luft-Gemisch, das sich in einem abgeschlossenen Gefäß befindet, unter bestimmten Bedingungen infolge von Selbstentzündung oder durch Fremdzündung (z.B. durch einen elektrischen Funken) eine schnell ablaufende Reaktion ausgelöst werden kann. Breitet sich die Verbrennung unter starker Temperaturerhöhung und plötzlichem Druckanstieg in Bruchteilen einer Sekunde durch das Gefäß aus, dann spricht man von einer Explosion, ohne daß ein quantitatives Kriterium existiert, aus dem zu entnehmen ist, wann eine Explosion einsetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann bei einer Explosion so stark ansteigen, daß es zu einer Kompression des Frischgases vor der Flammenfront kommt

und gleichzeitig eine Druckwelle (Stoßwelle) entsteht, die sich mit Überschallgeschwindigkeit fortpflanzt; dabei ist die Verbrennungszone mit der Stoßwelle gekoppelt. Dieser Vorgang wird als Detonation bezeichnet. Während bei Explosionen (stöchiometrische Zusammensetzung) das Verhältnis von Maximaldruck zu Anfangsdruck 8-10 beträgt, steigt es bei Detonationen bis auf 40 an.

Bei der Wärmeexplosion wird angenommen, daß die Gefäßwände eine bestimmte Temperatur T_0 aufweisen und das Gasgemisch zu Beginn eine räumlich einheitliche Temperatur besitzt. Der in der Regel beobachtete scharfe Übergang von der langsamen Reaktion zur Explosion ist dadurch zu erklären, daß bei einer gewissen Gemischzusammensetzung unter bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit einen Wert erreicht, bei dem das Gleichgewicht zwischen der pro Zeiteinheit freiwerdenden Reaktionswärme und der Wärmeabfuhr an die Gefäßwände nicht mehr gewährleistet ist. Die Verletzung dieses Wärmegleichgewichtes führt zur Explosion [5]. Damit verbunden ist ein starker Temperatur- und Druckanstieg bei gleichzeitiger Flammenentwicklung. Der Druck unterhalb dessen in einem Gasgemisch bei einer bestimmten Temperatur eine Explosion von selbst gerade nicht mehr eintritt, charakterisiert die Explosionsgrenze [1] (im Angelsächsischen als "explosion limit" bezeichnet).

Bei der Fremdzündung durch einen elektrischen Funken, bei dem man es mit einer definierten Zündquelle zu tun hat, wird dem zündfähigen Gemisch kurzzeitig nahezu punktförmig eine bestimmte Energiemenge zugeführt. Grundsätzlich unterscheidet man dabei zwei Erscheinungen:

1. die Einleitung der Explosion (Zündung) als instationären Anlaufvorgang,
2. die Ausbreitung der Explosion (Flammenfortpflanzung) als stationären Vorgang.

Die Grenzen der Gemischzusammensetzung, angegeben als Vol-% oder g/Nm^3 brennbares Gas im Gemisch mit Luft oder Sauerstoff,

außerhalb derer sich bei Verwendung einer ausreichend starken Zündquelle¹⁾ eine Explosion nicht mehr fortpflanzen kann, werden in der Praxis als untere (Z_u) und obere (Z_o) Zündgrenze bezeichnet. In der angelsächsischen Literatur werden überwiegend die synonymen Ausdrücke "flammable limits", "limits of flammability", "limits of inflammability", "inflammation limits" und "inflammability limits" verwendet. Hängen die ermittelten Zündgrenzen von der Stärke der Zündquelle ab, dann spricht man im Angelsächsischen von "ignition limits", oder "ignitibility limits". Das zwischen den Zündgrenzen liegende Konzentrationsintervall nennt man Zündbereich.

Zahlenwerte für die Zündgrenzen erhält man durch Bestimmung der Grenzgemischzusammensetzungen aus folgenden Definitionsbeziehungen [10]:

$$Z_u (P,T) = \frac{1}{2} \cdot [C_{gn} + C_{ke}] \quad (1.2-1)$$

$$Z_o (P,T) = \frac{1}{2} \cdot [C_{ge} + C_{kn}] \quad (1.2-2)$$

C_{gn} (C_{ke}) ist die größte (kleinste) experimentell bestimmte Kohlenwasserstoffkonzentration, bei der keine (eine) Explosion stattfindet. Die Differenz $C_{gn} - C_{ke}$ ist durch die Genauigkeit der Meßapparatur gegeben. Die Definition der oberen Zündgrenze Z_o erfolgt mit Gl.(1.2-2) entsprechend.

An der unteren Zündgrenze ist die Luft bzw. der Sauerstoff im Überschuß vorhanden (mageres Gemisch), an der oberen Zündgrenze dagegen der Kohlenwasserstoff (fettes Gemisch). Jede dieser Grenzen stellt einen Übergangszustand dar; eine geringe Änderung der Zusammensetzung ergibt entweder ein explosives oder ein nicht explosives Gemisch.

Für ein Dreistoffgemisch aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ergibt sich ein Zündbereich, wie er in Abb. 1.2-I für das System $C_2H_4/O_2/N_2$ dargestellt ist. Der Zündbereich liegt innerhalb des durch die Punkte ABCDE

¹⁾ d.h. so stark, daß eine weitere Erhöhung der Energie der Zündquelle keinen Einfluß auf die Zündgrenzen hat.

verlaufenden Kurvenzuges; dabei sind die Punkte D und C die Zündgrenzen des Kohlenwasserstoffes mit Sauerstoff, während die Punkte E und B die Grenzen in Luft darstellen. Verwendet man an Stelle der Komponente Sauerstoff Luft, so ist eine Explosion nur innerhalb der Punkte ABE realisierbar.

Da die Zündgrenzen keine, vom sonstigen Verhalten getrennt feststellbare Konstanten sind [11,13], sondern durch das Zusammenspiel vieler Variablen zustande kommen, ergeben sich je nach den Versuchsbedingungen unterschiedliche Zahlenwerte. Dazu kommt, daß auch die verschiedenen Methoden, nach denen die Zündgrenzen ermittelt werden, zu voneinander abweichenden Ergebnissen führen.

Entsprechend den verschiedenen Versuchsapparaturen, die in der Literatur beschrieben sind, gibt es auch unterschiedliche Kriterien für die Definition der Zündgrenzen [9,11,12,14] (vgl. Abschnitt 4.1).

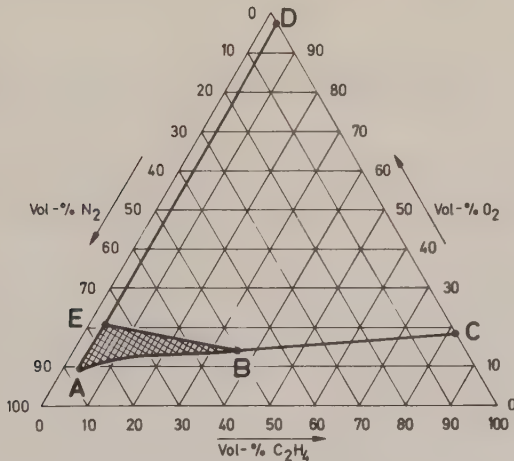


Abb.1.2-I Zündgrenzen des Systems $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck (gemessen im Zylinder $\varnothing = 6,4 \text{ cm}$, $L = 100 \text{ cm}$, Zündenergie 20 J)

Im allgemeinen handelt es sich weder bei der Funkenzündung noch bei der Selbstentzündung um einen rein thermischen Prozeß. Neben der Temperaturänderung durch Wärmeleitung und Reaktionswärme spielen auch die Konzentrationsänderungen der einzelnen Komponenten, verursacht durch Diffusion und Reaktion, eine bedeutende Rolle. Die dazu notwendigen Grundlagen sind im folgenden Abschnitt zusammengestellt.

2. Theorie der Selbstentzündung

Untersuchungen über die homogene Oxidation von Kohlenwasserstoffen haben ergeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, der Konzentration eines oder mehrerer Ausgangsstoffe, sowie der Konzentration von Zwischenprodukten abhängt. Für die theoretische Behandlung lassen sich daraus zwei Grenzfälle ableiten:

1. Reaktionen, die durch Akkumulierung von Wärme so beschleunigt werden, daß die langsame Oxidation in eine Explosion übergeht; dann spricht man von Wärmeexplosion. Die chemische Reaktion wird hier durch eine Bruttoreaktionsgeschwindigkeitsbeziehung erfaßt.
2. Reaktionen, bei denen nur die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration aktiver Teilchen berücksichtigt wird; Energie in Form freiwerdender Wärme tritt nicht auf. Diesen Reaktionstyp bezeichnet man als isotherme Kettenexplosion.

2.1 Wärmeexplosion ohne Berücksichtigung der Materialbilanz

2.1.1 Allgemeine Bemerkungen

Bei der im wesentlichen auf Arbeiten von Semenov [5] und Frank-Kamenetzki [4] zurückgehenden Theorie der Wärmeexplosion steht vor allem die Erscheinung im Vordergrund, daß die chemische Reaktion sehr stark durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt wird, was durch die Arrhenius-Beziehung $r \sim \exp(-E/RT)$ ausgedrückt wird. Der Wärmeexplosion geht eine langsame, aber meßbare Reaktion voraus; die entwickelte Reaktionswärme ist die Ursache der Entzündung [5].

Ausgangspunkt für die von diesen Autoren angestellten Überlegungen ist folgendes Problem: In einem Brennstoff/Luft-Gemisch, das sich in einem abgeschlossenen Versuchsgefäß befindet, soll eine homogene Gasreaktion ablaufen. Die Temperatur der Gefäßwand ist konstant und gleich der Anfangstemperatur T_0 . Dabei sei die Wärmeleitfähigkeit der Gefäßwand unendlich groß. Nicht berücksichtigt werden bei dieser Betrachtung Wandreaktionen,

sowie die Kinetik des Reaktionsablaufes.

Mit Hilfe der von den genannten Autoren aufgestellten Beziehungen ist es dann möglich, die augenblickliche Temperatur- und Konzentrationsverteilung an jedem Punkt des Reaktionsgemisches unter den gegebenen Randbedingungen zu bestimmen. Ist man jedoch an der Bedingung für die Selbstentzündung interessiert, d.h. an der Frage, wann das thermische Gleichgewicht zwischen dem reagierenden System und der Umgebung unmöglich wird, dann genügt es, diejenige Temperatur T_z zu ermitteln, bis zu der ein stationärer Temperaturverlauf im Versuchsfäß möglich ist.

2.1.2 Modell von Semenov

Semenov [5] geht bei seinem Modell davon aus, daß das Reaktionsgemisch zu jedem Zeitpunkt eine räumlich einheitliche Temperatur T aufweist und der gesamte Wärmetransportwiderstand an der Wand liegt, was durch den phänomenologischen Wärmeübergangskoeffizienten α ausgedrückt wird (Temperatursprung an der Innenseite der Wand). Physikalisch gesehen entspricht dieses eindimensionale Modell einem Medium mit unendlich großer Wärmeleitfähigkeit. Ferner wird die Annahme gemacht, daß im Anfangsstadium der Verbrauch der Ausgangsstoffe vernachlässigt werden kann; damit können im Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit die Anfangskonzentrationen eingesetzt werden. Bei einer exothermen Reaktion erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf die Temperatur T , die größer ist als die Umgebungstemperatur T_0 . Aus der pro Zeiteinheit durch Reaktion freiwerdende Wärmemenge q_1 und der von den Gefäßwänden pro Zeiteinheit abgeführten Wärmemenge q_2 ergibt sich folgende Energiebilanz:

$$q_1 = V \cdot (-\Delta H_R) \cdot k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(c) \quad (2.1-1)$$

$$q_2 = \alpha \cdot F \cdot (T - T_0) \quad (2.1-2)$$

$$V \cdot \rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = V \cdot (-\Delta H_R) \cdot k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(c) - \alpha \cdot F \cdot (T - T_0) \quad (2.1-3)$$

Wenn sich die Explosion innerhalb so kurzer Zeit entwickelt, daß sich die Anfangskonzentration c_0 ¹⁾ nicht merklich ändert, dann ist die Annahme einer konzentrationsunabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit gerechtfertigt. Für diese Reaktion pseudo-nullter Ordnung ist $f(c)$ konstant und man setzt $f(c) = c_0$ [15]. Graphisch ist der Vorgang in Abb. 2.1-I dargestellt, wobei die Gerade I die abgeführte Wärme q_2 bedeutet, während die 3 Kurven A, B und C Beispiele für die produzierte Wärme q_1 sind. Eigentlich ist der Verlauf von q_1 in Abhängigkeit von T s-förmig und die Kurve nähert sich für sehr große Temperaturwerte asymptotisch einem Maximum. Diese Temperaturen werden jedoch hier nicht betrachtet, da durch die freiwerdende Reaktionswärme derartig hohe Werte im allgemeinen nicht erreicht werden.

Man entnimmt aus Abb. 2.1-I, daß unter den Bedingungen der Kurve A keine Explosion eintreten kann, sondern sich im stationären Zustand lediglich eine gegenüber der Anfangstemperatur T_0 erhöhte Temperatur einstellen wird. Bei Kurve C erfolgt Selbstentzündung, während Kurve B den Grenzfall darstellt, bei dem sich Kurve und Gerade berühren. Der Berührungspunkt (instabiler Betriebspunkt) entspricht der Temperatur T_Z . Aus Gleichung (2.1-3) läßt sich mit $dT/dt = 0$ eine analytische Beziehung für die Explosionsgrenze angeben. Kurve B ist dadurch ausgezeichnet, daß im Berührungspunkt bei $T = T_Z$ die Größen q_1 und q_2 und ihre Ableitungen nach der Temperatur dq_1/dT und dq_2/dT einander gleich sind; es gilt

$$V \cdot (-\Delta H_R) \cdot k_0 \cdot \exp(-E/RT_Z) \cdot c_0 = \alpha \cdot F \cdot (T_Z - T_0) \quad (2.1-4)$$

$$V \cdot (-\Delta H_R) \cdot k_0 \cdot \exp(-E/RT_Z) \cdot c_0 \cdot \frac{E}{RT_Z^2} = \alpha \cdot F \quad (2.1-5)$$

Daraus folgt durch Division

$$\frac{R \cdot T_Z^2}{E} = T_Z - T_0 \quad (2.1-6)$$

¹⁾ für die Rechnung wird nur eine Komponente betrachtet.

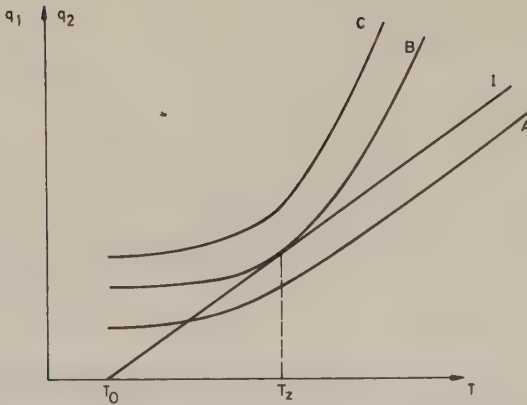


Abb. 2.1-I Wärmeproduktion und Wärmeabfuhr in Abhängigkeit von der Temperatur

Löst man Gl.(2.1-6) nach T_z auf und entwickelt den erhaltenen Ausdruck in eine Binomialreihe, dann erhält man durch Abbruch nach dem 2. Glied eine Beziehung, die für Gasreaktionen hinreichend gut erfüllt ist [5]:

$$T_z - T_0 = \frac{R \cdot T_0^2}{E} \quad (2.1-7)$$

Bei $T_0 = 500^\circ \text{K}$ und $E = 40 \text{ kcal/mol}$ beträgt z.B. der Fehler für T_z rund 0,15 % [15].

Durch Kombination von Gleichung (2.1-7) mit Gleichung (2.1-4) und gleichzeitiger Approximation von $1/T_z = 1/T_0 \cdot (1 - RT_0/E)$ erhält man die von Semenov [5] abgeleitete Bedingung für die Selbstentzündung:

$$\frac{V \cdot (-\Delta H_R) \cdot k_0 \cdot c_0 \cdot E \cdot e}{R \cdot T_0^2 \cdot \alpha \cdot F} \exp(-E/RT_0) = 1 \quad (2.1-8)^{1)}$$

¹⁾ e ist die Basis des natürlichen Logarithmus.

Ersetzt man bei einer Reaktion n-ter Ordnung unter Vernachlässigung des Stoffverbrauches $f(c)$ durch p^n (unter entsprechender Korrektur der Dimension des Druckes p), dann ergibt sich für die Explosionsgrenze folgende Beziehung:

$$\ln \frac{p_{kr}^n}{T_0^2} = \frac{E}{R \cdot T_0} + \ln \frac{\alpha \cdot F \cdot R}{V \cdot (-\Delta H_R) \cdot k_0 \cdot E \cdot e} \quad (2.1-9)$$

Je größer der Druck, bei umso niedrigerer Temperatur explodiert das Gasgemisch. Aus Gleichung (2.1-9) entnimmt man gleichzeitig, daß die Explosionsgrenze auch von den Versuchsbedingungen abhängt ($\alpha \cdot F$ und V), so daß es nicht möglich ist, für ein bestimmtes Gemisch eine spezifische Temperatur anzusetzen, oberhalb der das Gemisch explodiert, unterhalb der es dagegen nur langsam reagiert. Die in Gleichung (2.1-9) abgeleitete Explosionsgrenze ist qualitativ in Abb. 2.1-II gezeigt.

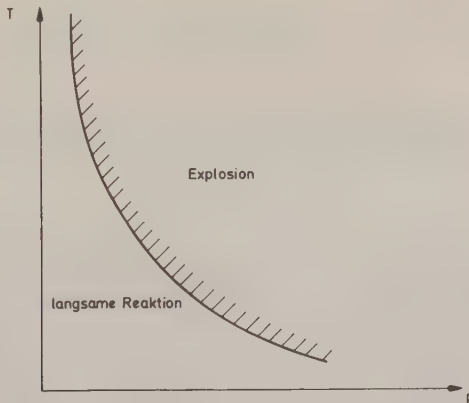


Abb. 2.1-II Explosionsgrenze bei Wärmeexplosion

Das schraffierte Gebiet oberhalb der Kurve entspricht dem Bereich, in dem Explosion einsetzt. Eine experimentelle Bestätigung von Gl.(2.1-9) wurde unter anderem für die explosionsartigen Zerfallsreaktionen von Azomethan und Äthylazid gefunden [1].

Da der Übergang von der langsamen Reaktion zur Explosion stetig ist, hat die in Abb. 2.1-II abgebildete Grenze physikalisch gesehen keine Bedeutung und es erscheint deshalb sinnvoll, von einem endlichen Bereich zu sprechen, der die beiden Gebiete trennt.

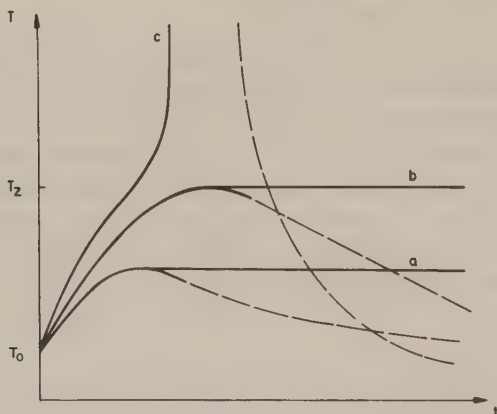


Abb. 2.1-III Zeitlicher Verlauf der Temperatur für das Semenov-Modell bei Berücksichtigung von Stoffverbrauch

Analysiert man den zeitlichen Verlauf der Reaktion, dann ergibt die Lösung von Gl.(2.1-3) für die in Abb. 2.1-I diskutierten Fälle die Kurven a, b und c der Abb. 2.1-III. Rice et al. [16] integrieren dazu Gl.(2.1-3)¹⁾ für eine exotherme Reaktion erster Ordnung, wobei sie als Näherung für die eigentlich benötigte Materialbilanz einen Term einführen, der die zeitliche Konzentrationsänderung berücksichtigt²⁾. Die Temperatur kann nur solange zunehmen, bis die Ausgangsstoffe umge-

¹⁾ Anfangsbedingung $t = 0 : T = T_0$

²⁾ $f(c) = c_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$, wobei $k = \text{const.}$

setzt sind. Infolge der Wärmeabfuhr an die Umgebung fällt sie nach Erreichen eines Maximalwertes wieder ab; dies ist durch die gestrichelten Kurven in Abb.2.1-III angedeutet.

2.1.3 Grenzen des Semenov-Modells

Den bisherigen Überlegungen liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die während der Reaktion freiwerdende Energie ausschließlich in Form von Wärme erhalten wird und z.B. nicht zur Dissoziation von Molekülen führt; auch über den eigentlichen Reaktionsablauf werden keine näheren Angaben gemacht. Schließlich läßt sich für homogene Gasphasenoxidationen die Annahme einer räumlich einheitlichen Temperatur mit einem plötzlichen Temperaturabfall an der Gefäßwand nicht aufrecht erhalten, es sei denn, man könnte durch eine sehr intensive Konvektion das Temperaturgefälle nur auf die unmittelbare Wandnähe beschränken.

Tatsächlich zeigen experimentelle Untersuchungen, daß insbesondere für höhere Kohlenwasserstoffe (Paraffine: $\geq 3C$ -Atome, Olefine: $\geq 5C$ -Atome) die Explosionsgrenze wesentlich anders verläuft [17], als es in Abb. 2.1-II gezeigt ist. In Abb. 2.1-IV ist ein typischer Kurvenverlauf für höhere Kohlenwasserstoffe dargestellt.

Man sieht, daß es hier einen Kurvenzweig gibt, bei dem die kritische Temperatur mit steigendem Druck zunimmt. Während für Drücke kleiner als P_A und größer als P_C jeweils nur eine Explosionsgrenze existiert, stellt man zwischen P_A und P_C drei Grenzen fest. Für ein und denselben Druck P_B tritt zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 Explosion auf; sie verschwindet zwischen T_2 und T_3 und tritt oberhalb T_3 wieder in Erscheinung. Zusätzlich beobachtet man in dem schraffierten Gebiet eine bläuliche Lumineszenz und das Auftreten kalter Flammen, in denen nur eine partielle Oxidation stattfindet [18]. Unter einer kalten Flamme versteht man eine mit Lichtemission verbundene Oxidation mit einem gegenüber normalen Flammen vergleichsweise geringen Temperaturanstieg in der Größenordnung von $100^\circ C$ und einer geringen Druckzunahme. Mit steigender Temperatur verschwinden die kalten Flammen.

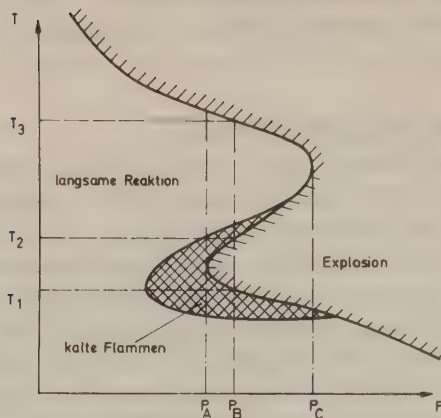


Abb. 2.1-IV Schematischer Verlauf der Explosionsgrenze für höhere Kohlenwasserstoffe

Der Grund für dieses komplizierte Druck/Temperatur-Explosionsprofil ist der komplexe Oxidationsmechanismus unter Beteiligung freier Radikale und Zwischenprodukte unterschiedlicher Lebensdauer und unterschiedlichen Reaktionsverhaltens (vgl. Abschnitt 2.3.2)

2.1.4 Modell von Frank-Kamenetzki

Ausgehend von der in Abschnitt 2.1.1 genannten Problemstellung berücksichtigt das von Frank-Kamenetzki [4] aufgestellte zweidimensionale Modell den Wärmetransport innerhalb des gesamten Reaktionsgemisches durch Wärmeleitung. Dabei ist die Temperatur T_L an der Innenseite der Gefäßwand gleich der Temperatur T_O außerhalb des Gefäßes. Beim Frank-Kamenetzki-Modell ergibt sich somit für die Energiebilanz folgende Beziehung

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \nabla^2 T + (-\Delta H_R) \cdot k_O \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(c) \quad (2.1-10)$$

∇^2 kennzeichnet den Laplace-Operator.

Zur Vereinfachung wird dabei weiter angenommen, daß Wärmeleitfähigkeit, Dichte und spezifische Wärme konstant sind und auch die Reaktionswärme temperaturunabhängig ist.

Werden Konzentrationsänderungen vor dem Eintreten der Explosion vernachlässigt, dann entfällt die Materialbilanz und man setzt $f(c) = c_0$ (Reaktion pseudo-nullter Ordnung). Die Lösung von Gl.(2.1-10) ergibt unter Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen bzw. Anfangsbedingung die räumliche Temperaturverteilung in Abhängigkeit von der Zeit. Da eine analytische Lösung in geschlossener Form nicht möglich ist, kommt entweder eine numerische Lösung in Frage oder, was hier zunächst gezeigt werden soll, man macht Gl.(2.1-10) durch Approximationen oder Vereinfachungen einer analytischen Lösung zugänglich. Dies läßt sich folgendermaßen erreichen:

- a) Die einfachste Anfangsbedingung besteht darin, die Temperatur des Gasgemisches gleich der Umgebungstemperatur T_0 zu setzen [4]. Falls die Anfangstemperatur kleiner als T_0 ist, wird das Problem in 2 Teile gespalten; zunächst findet eine Aufheizperiode ohne chemische Reaktion statt, anschließend erfolgt der weitere Temperaturanstieg durch freiwerdende Reaktionswärme, so daß entweder Explosion erfolgt oder sich ein stationärer Zustand einstellt [19].
- b) Durch die Wahl eines geometrisch einfachen Versuchsgefäßes erreicht man eine einfache Form für den Laplace-Operator. Läuft die Reaktion zwischen zwei parallelen unendlich ausgedehnten Ebenen (im folgenden als flaches Gefäß bezeichnet), in einem unendlich langen Zylinder oder in einer Kugel ab, dann reduziert sich das räumliche Problem auf ein eindimensionales und man kann für den Laplace-Operator schreiben [20]:

$$\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{m}{x} \frac{\partial T}{\partial x}$$

wobei m für die drei genannten Versuchsgefäße die Werte 0,1 oder 2 annimmt.

c) In Anbetracht der durch die Geometrie des Versuchsgefäßes erzielten Symmetrie kann man sich auf einen Halbraum beschränken; in diesem Fall ist der örtliche Temperaturgradient im Zentrum des Versuchsgefäßes gleich Null.

Ferner läßt sich der Arrhenius-Term $\exp(-E/RT)$ durch eine exponentielle [4], quadratische [21] oder lineare [22] Approximation ersetzen; je nachdem wie groß das betrachtete Temperaturgebiet ist, wird man eine der Näherungen einsetzen.

Ebenso wie Semenov hat auch Frank-Kamenetzki lediglich den stationären Reaktionsverlauf betrachtet und die Bedingung ermittelt, bei der dieser nicht mehr möglich ist, also Explosion eintritt. Für den stationären Fall lautet Gl.(2.1-10) unter Berücksichtigung der gemachten Vereinfachungen

$$\lambda \left(\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{m}{x} \cdot \frac{dT}{dx} \right) = -(-\Delta H_R) \cdot k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot c_0 \quad (2.1-11)$$

mit den Randbedingungen

$$x = 0 : \quad dT/dx = 0 \quad x = L : \quad T = T_0$$

Durch die Einführung dimensionsloser Größen erreicht man eine größere Übersichtlichkeit, da anstelle der Einzelabhängigkeiten die abhängige Variable nur noch von einer einzigen bzw. einigen wenigen Größen abhängt. Man setzt

$$\theta = \frac{E}{R \cdot T_0^2} \cdot (T - T_0) \quad \xi = \frac{x}{L} \quad \epsilon = \frac{R \cdot T_0}{E}$$

Für Gl.(2.1-11) ergibt sich dann die dimensionslose Beziehung

$$\frac{d^2 \theta}{d\xi^2} + \frac{m}{\xi} \cdot \frac{d\theta}{d\xi} = -\delta \cdot \exp[\theta/(1 + \epsilon \cdot \theta)] \quad (2.1-12)$$

bzw. mit der bereits von Semenov getroffenen Annahme, daß $\epsilon = RT_0/E \ll 1$ (exponentielle Approximation):

$$\frac{d^2 \theta}{d\xi^2} + \frac{m}{\xi} \cdot \frac{d\theta}{d\xi} = -\delta \cdot \exp \theta \quad (2.1-13)$$

wobei

$$\delta = \frac{(-\Delta H_R) \cdot E \cdot L^2 \cdot k_o \cdot c_o}{\lambda \cdot R \cdot T_o^2} \exp(-E/RT_o) \quad (2.1-14)$$

Die Randbedingungen lauten dann

$$\xi = 0 : \quad d\theta/d\xi = 0 \quad \xi = 1 : \quad \theta = 0$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung enthält nur einen einzigen dimensionslosen Parameter δ , den man als dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnen kann und der alle charakteristischen Merkmale des Reaktionsgemisches und des Versuchsgefäßes enthält. Sämtliche Werte des Parameters δ bei denen eine Lösung der Gl.(2.1-13) unter Befriedigung der Randbedingungen möglich ist, führen zu einem stationären Zustand. Werte von δ , die keine Lösung zulassen, führen zur Explosion; d.h. die Temperatur steigt unbegrenzt an. Als kritische Bedingung der Selbstentzündung tritt ein bestimmter Wert des Parameters

$$\delta = \delta_{kr} = \text{const.} \quad (2.1-15)$$

auf, bei dessen Überschreiten keine Lösung mehr für Gl.(2.1-13) existiert. Der numerische Wert für δ_{kr} hängt nicht nur von den in Gl.(2.1-14) enthaltenen Parametern, sondern auch von der Form des Laplace-Operators, d.h. von der geometrischen Form des Versuchsgefäßes ab.

Da von Frank-Kamenetzki [4] sowie von Gray und Lee [15] der ausführliche Lösungsweg für Gl.(2.1-13) beschrieben wird, sei hier nur das Ergebnis angeführt. Für den geometrisch einfachsten Fall eines flachen Versuchsgefäßes ($m = 0$) liefert die analytische Lösung für δ den Wert 0,88. Durch numerische Integration von Gl.(2.1-13) erhält Frank-Kamenetzki die Lösungen für das zylindrische ($m = 1$), bzw. das kugelförmige ($m = 2$) Versuchsgefäß. Die ermittelten Werte für δ_{kr} sind zusammen mit der dazugehörigen maximalen stationären Temperaturerhöhung im Zentrum ($\xi = 0$) in Tabelle (2.1-I) angegeben. Da die Wärmeab-

leitung rein konduktiv erfolgt, wird sich eine ungleichmäßige Temperaturverteilung (parabolisches Profil) im Versuchsgefäß einstellen. Die höchste Temperatur tritt im Zentrum auf, so daß hier die Explosion beginnt.

Form des Gefäßes	δ_{kr}	$T_z - T_o \text{ [}^\circ\text{K]}$
flaches Gefäß ($m = 0$)	0,88	$1,20 \cdot R \cdot T_o^2 / E$
Zylinder ($m = 1$)	2,00	$1,37 \cdot R \cdot T_o^2 / E$
Kugel ($m = 2$)	3,32	$1,60 \cdot R \cdot T_o^2 / E$

Tabelle 2.1-I δ_{kr} -Werte und maximale Temperaturerhöhungen für verschiedene Formen des Versuchsgefäßes (Frank-Kamenetzki-Modell)

Die experimentelle Überprüfung des Frank-Kamenetzki-Modells erfolgte an Reaktionen, für welche die kritische Temperatur der Selbstentzündung und die übrigen erforderlichen Daten bekannt sind und bei denen Gründe zur Annahme bestehen, daß es sich um thermische Explosionsvorgänge mit konduktiver Wärmeübertragung handelt: Frank-Kamenetzki [4] ermittelte z.B. für verschiedene Drücke diejenige Temperatur, bei der für Azomethan Selbstentzündung eintritt. Das gleiche wurde für den Zerfall von Methylnitrat durchgeführt. Ferner berechnete Frank-Kamenetzki voraus, daß sich Stickoxydul selbst entzünden kann, wenn auch erst bei sehr hohen Temperaturen. Für Azomethan wurden in einem Druckbereich von 18 - 191 mm Hg Selbstentzündungstemperaturen zwischen 659 und 614 $^\circ\text{K}$ beobachtet; die berechneten Temperaturen wichen um weniger als 2 % vom experimentellen Befund ab. Bei Methylnitrat und Stickoxydul ist die Übereinstimmung ähnlich gut [4].

Thomas [23] modifiziert das Modell von Frank-Kamenetzki durch Einführung der Randbedingung

$$x = L : \quad \lambda \cdot (\partial T / \partial x) + \alpha \cdot (T - T_0) = 0 \quad (2.1-16)$$

In dimensionsloser Schreibweise und unter Einführung des Parameters Bi (Biot-Zahl) = $\alpha \cdot L / \lambda$ erhält man für Gl.(2.1-16)

$$\xi = 1 : \quad \partial \theta / \partial \xi + Bi \cdot \theta = 0 \quad (2.1-17)$$

Die Lösung von Gl.(2.1-13) unter Einbeziehung der neuen Randbedingung (Gl. 2.1-17) anstelle von $\xi = 1 : \theta = 0$ liefert einen kritischen Explosionsparameter - hier als δ_c bezeichnet -, der nun zusätzlich eine Funktion der Biot-Zahl ist [24]:

$$\frac{1}{\delta_c} = \frac{1}{\delta_{kr}} + \frac{e}{(m+1) \cdot Bi} \quad (2.1-18)$$

2.1.5 Vergleich der Ergebnisse von Semenov und Frank-Kamenetzki

Während Semenov eine einheitliche Temperatur im Reaktionsgemisch annimmt, berücksichtigt Frank-Kamenetzki den Wärmetransport ausschließlich durch Leitung, was den tatsächlichen Verhältnissen in einer Gasphase sicher näher kommt. Für Reaktionen mit hoher Wärmeleitfähigkeit des Mediums und schlecht leitender Umgebung (Feststoffreaktionen) ist dagegen das Semenov-Modell geeigneter.

Der Vergleich mit der von Semenov erhaltenen maximalen Temperaturerhöhung für den kritischen Zustand ($\theta_z = 1$, vgl. Gl. 2.1-7) zeigt, daß das Frank-Kamenetzki-Modell Werte liefert, die sich je nach der Form des Versuchsgefäßes durch einen numerischen Faktor unterscheiden (vgl. Tabelle 2.1-I). Die Theorie von Semenov sagt über die Definition des phänomenologischen Wärmeübergangsparameters α nichts Näheres aus. Man sieht aber, daß die kritische Bedingung von Frank-Kamenetzki

$$\frac{(-\Delta H_R) \cdot E \cdot L^2 \cdot k_0 \cdot c_0}{\lambda \cdot R \cdot T_0^2} \cdot \exp(-E/RT_0) = \delta_{kr,m} \quad (2.1-14)$$

in ihrer Form mit der Bedingung von Semenov

$$\frac{V \cdot (-\Delta H_R) \cdot k_o \cdot c_o \cdot E \cdot e}{R \cdot T_o^2 \cdot \alpha \cdot F} \cdot \exp(-E/RT_o) = 1 \quad (2.1-8)$$

übereinstimmt, wenn man in letzterer $\alpha \cdot F/V$ durch $\lambda \cdot e/L^2$ ersetzt. Damit also Gl.(2.1-8) die als korrekt angenommene kritische Bedingung Gl.(2.1-14) ergibt, berechnet man für den Wärmeübergangsparameter einen effektiven Wert α_{eff} :

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{V \cdot \lambda \cdot e}{F \cdot L^2} \cdot \delta_{\text{kr},m} \quad (2.1-19)$$

Da für eine gegebene geometrische Form des Gefäßes das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche proportional einer charakteristischen Länge ist, kann man auch schreiben [25]

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{\lambda \cdot e}{L \cdot (m+1)} \cdot \delta_{\text{kr},m} = \frac{\lambda}{L} \cdot \beta_m \quad (2.1-20)$$

β_m nimmt dabei die Zahlenwerte 2,39 ($m = 0$), 2,72 ($m = 1$) und 3,01 ($m = 2$) an [15].

Setzt man nun diesen α_{eff} -Wert in die Modellgleichung von Semenov (Gl.2.1-3) ein, dann erhält man hinsichtlich der kritischen Bedingung das gleiche Ergebnis, wie mit dem Modell von Frank-Kamenetzki. Die Temperatur T stellt dabei einen Repräsentativwert $\bar{T}$ für das parabolische Temperaturprofil dar. Es handelt sich bei diesem Vorgehen um die Reduzierung eines zweidimensionalen auf ein eindimensionales Modell; dieses Verfahren wird von Hlavacek et al. [26,27] bei der Modellierung chemischer Reaktoren eingesetzt.

Sowohl das Semenov- als auch das Frank-Kamenetzki-Modell ist auf Reaktionen beschränkt, bei denen die Konzentrationsabnahme der Ausgangsstoffe während der Anfangsphase, bzw. bis zum Erreichen des kritischen Zustandes vernachlässigt werden kann. Falls dies nicht mehr zulässig ist, muß ein komplexeres Modell gewählt werden. Darauf wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

2.2 Wärmeexplosion unter Berücksichtigung der Materialbilanz

Für die Beschreibung der Wärmeexplosion bei kinetisch einfachen Reaktionen wird nun neben der Energie- auch die Materialbilanz betrachtet. Je nach dem chemischen und physikalischen Geschehen während der Reaktion wird man eines der in Tabelle 2.2-I angeführten Modelle für die rechnerische Lösung des Problems benützen. Die Modelle von Semenov und Frank-Kamenetzki sind in dieser Aufstellung mit aufgenommen.

Energiebilanz Materialbilanz	Repräsentativ- temperatur (eindimensional)	Wärmeleitung (zweidimensional)
Reaktion pseudo-nullter Ordnung (kein Stoffver- brauch)	Semenov [5]	Frank-Kamenetzki [4]
Reaktion n-ter Ordnung	Adler und Enig [29]	Tyler und Wesley [30]
Reaktion n-ter Ordnung mit Diffusion		Eigene Erweite- rung zu Tyler und Wesley

Tabelle 2.2-I Zusammenstellung der wichtigsten Wärmeexplosionsmodelle

2.2.1 Beschreibung des Problems

Solange bei vorgegebener Anfangstemperatur T_0 die Induktionszeit einer stark exothermen Reaktion so kurz ist, daß bis zum Eintreten der Explosion praktisch kein Stoffverbrauch vorliegt, genügt die Energiebilanz zur Beschreibung des Vorganges. Falls jedoch während der Induktionsperiode beträchtliche Konzentrationsänderungen auftreten, muß auch die Materialbilanz berücksichtigt werden.

Zur Formulierung der Energie- und Materialbilanz wird (ohne Berücksichtigung von Diffusionsvorgängen) folgendes zweidimensionale Modell gewählt [21,28,29,30]:

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x^2} + \frac{m}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + (-\Delta H_R) \cdot k_o \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(c) \quad (2.2-1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -k_o \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(c) \quad (2.2-2)$$

Die im Abschnitt 2.1.4 genannten Vereinfachungen werden auch hier beibehalten.

Unter der Annahme, daß die Erwärmung durch die Wärmetönung einer einfachen Reaktion n-ter Ordnung bedingt ist, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration c eines einzigen Ausgangsstoffes abhängt, setzt man $f(c) = c^n$. Zur Integration der beiden Gleichungen werden folgende Anfangs- und Randbedingungen eingesetzt:

$$t = 0 : T = T_o \quad c = c_o \quad \text{für alle } x$$

$$x = 0 : \partial T / \partial x = 0 \quad x = L : \lambda \cdot (\partial T / \partial x) + \alpha \cdot (T - T_o) = 0 \quad \text{für alle } t$$

Tyler und Wesley [30] benützen die Randbedingung $x = L : T = T_o$. Führt man zusätzlich zu den in Abschnitt 2.1.4 verwendeten dimensionslosen Größen $\theta, \xi, \delta^{(1)}, \epsilon, Bi$ die dimensionslosen Größen

$$\gamma = \frac{c}{c_o} \quad \tau = \frac{\lambda \cdot t}{\rho \cdot c_p \cdot L^2} \quad B = \frac{(-\Delta H_R) \cdot E \cdot c_o}{\rho \cdot c_p \cdot R \cdot T_o^2}$$

ein, dann lassen sich die Gl.(2.2-1) und (2.2-2) in dimensionsloser Form schreiben

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{m}{\xi} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \delta \cdot \gamma^n \cdot \exp[\theta / (1 + \epsilon \cdot \theta)] \quad (2.2-4)$$

$$\text{*) Reaktion n-ter Ordnung: } \delta = \frac{(-\Delta H_R) \cdot E \cdot L^2 \cdot k_o \cdot c_o^n}{\lambda \cdot R \cdot T_o^2} \cdot \exp(-E/RT_o) \quad (2.2-3)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = - \frac{\delta}{B} \cdot \gamma^n \cdot \exp[\theta/(1 + \epsilon \cdot \theta)] \quad (2.2-5)$$

mit

$$\tau = 0 : \theta = 0 \quad \gamma = 1 \quad \text{für alle } \xi$$

$$\xi = 0 : \partial \theta / \partial \xi = 0 \quad \xi = 1 : \partial \theta / \partial \xi + Bi \cdot \theta = 0^{1)} \quad \text{für alle } \tau$$

Eine Vereinfachung des Wärmeleitungsgliedes in Gl.(2.2-4) ergibt sich, wenn man anstelle der Temperatur T eine einheitliche Temperatur $\bar{T}$ als Repräsentativtemperatur für das gesamte Gasgemisch einführt, die so definiert ist, daß sich die Geschwindigkeit der Wärmeproduktion nicht ändert [15]. Damit wird das zweidimensionale Problem auf ein eindimensionales reduziert; aus einem System mit verteilten Parametern erhält man ein System mit konzentrierten Parametern [26,27]. Gleichzeitig wird der Wärmetransportwiderstand (wie im Modell von Semenov) auf die Wand konzentriert.

Diese Vereinfachung liefert [27,29,30]:

$$\lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x^2} + \frac{m}{x} \cdot \frac{\partial \bar{T}}{\partial x} \right) \longrightarrow - \frac{(m+1) \cdot \alpha}{L} \cdot (\bar{T} - T_0)$$

Zur Abkürzung setzt man $A = (m+1) \cdot \alpha \cdot L / \lambda$, so daß sich für Gl.(2.2-1) ergibt

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{d\bar{T}}{d\tau} = - \frac{\lambda \cdot A}{L^2} (\bar{T} - T_0) + (-\Delta H_R) \cdot k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(c) \quad (2.2-6)$$

In dimensionsloser Schreibweise erhält man dann für die beiden Bilanzbeziehungen

$$\frac{d\bar{\theta}}{d\tau} = - A \cdot \bar{\theta} + \delta \cdot \gamma^n \cdot \exp[\bar{\theta}/(1 + \epsilon \cdot \bar{\theta})] \quad (2.2-7)^2)$$

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = - \frac{\delta}{B} \cdot \gamma^n \cdot \exp[\bar{\theta}/(1 + \epsilon \cdot \bar{\theta})] \quad (2.2-8)$$

Die Anfangsbedingungen lauten

$$\tau = 0 : \quad \bar{\theta} = 0 \quad \gamma = 1$$

¹⁾ bzw. $\theta = 0$ [30]

²⁾ $\bar{\theta} = \frac{E}{R \cdot T_0^2} \cdot (\bar{T} - T_0)$

2.2.2 Definition der kritischen Bedingungen

Ohne Berücksichtigung von Konzentrationsänderungen (wie es bei den Überlegungen von Semenov und Frank-Kamenetzki der Fall ist) existiert eine scharfe Trennung zwischen dem stabilen Zustand und der Explosion. Bei letzterer steigt die Temperatur vom mathematischen Standpunkt aus betrachtet auf einen unendlichen Wert an.

Löst man dagegen die relevanten Gleichungen aus Abschnitt 2.2.1, dann ist eine mathematische Definition des kritischen Zustandes schwieriger, da sowohl im unterkritischen als auch im überkritischen Gebiet die Konzentration mit fortschreiten der Reaktion abnimmt und die Temperatur nach Erreichen eines Maximalwertes wieder abfällt. Eine geeignete Definition basiert auf dem Begriff der Induktionsperiode bei nichtexplosiblen Reaktionen; das ist die Zeit, die vergeht, bis eine Reaktion wahrnehmbar ist oder die Geschwindigkeit der Temperaturänderung einen charakteristischen Wert erreicht hat [15]. Dieser liegt beim Auftreten eines Wendepunktes in der Temperatur/Zeit-Kurve vor. Der Wendepunkt wird von Tyler und Wesley [30] als Explosionskriterium benützt.

Nach dem Kriterium von Adler und Enig [29] ist für das System der Gl.(2.2-7) und (2.2-8) der kritische Zustand erreicht, wenn die Parameter so gewählt sind, daß in der Temperatur/Konzentrationskurve ein einziger Wendepunkt vorliegt. Dieses Kriterium zur parametrischen Sensitivitätsanalyse [27] hat den Vorteil, daß man gleichzeitig eine kritische Temperatur (von Adler und Enig als Zündtemperatur bezeichnet) definieren kann. Adler und Enig zeigen ferner, daß die Existenz eines Wendepunktes in der Temperatur/Konzentrations-Kurve immer mit dem Auftreten eines Wendepunktes in der Temperatur/Zeit-Kurve verbunden ist.

2.2.3 Mathematische Lösung des Problems

2.2.3.1 Modell von Adler und Enig

Adler und Enig [29] transformieren das System der Gl.(2.2-7) und (2.2-8) durch Division in eine Differentialgleichung, bei der die Zeit τ eliminiert ist. Unter Vernachlässigung von ϵ (vgl. Abschnitt 2.1.4) erhält man für eine Reaktion 1. Ordnung ($n = 1$)

$$d\bar{\theta}/d\gamma = -B \left[1 - \frac{A}{\delta} \cdot \frac{\bar{\theta}}{\gamma} \cdot \exp(-\bar{\theta}) \right] \quad (2.2-9)$$

mit der Anfangsbedingung $\gamma = 1 : \bar{\theta} = 0$

Die numerische Integration von Gl.(2.2-9) liefert für den variablen Parameter B (das Verhältnis A/δ sei konstant)¹⁾ die durch den Punkt ($\gamma = 1, \bar{\theta} = 0$) gehenden Integralkurven. Jede Kurve weist entweder keinen Wendepunkt (unterkritisches Gebiet) oder zwei Wendepunkte (Explosion) auf. Fallen beide Wendepunkte zusammen, dann entspricht dies der kritischen Bedingung; für sie finden Adler und Enig [29]:

$$\bar{\theta}_{kr} = 2 \quad \gamma_{kr} = \frac{2 \cdot A}{\delta \cdot e^2} + \frac{2}{B} \quad (2.2-10)$$

Als Beispiel wurde in dieser Arbeit für $A/\delta = 1,5$ der Parameter B solange angepaßt, bis eine der Integralkurven durch den in Gl.(2.2-10) festgelegten Punkt geht. Zur Integration von Gl.(2.2-9) wurde die Runge-Kutta-Merson-Methode [31,32] mit automatischer Schrittweitenanpassung verwendet. Das Ergebnis ist in Abb. 2.2-I für drei verschiedene B -Werte aufgetragen. Die mittlere Kurve stellt die kritische Kurve ($B_{kr} = 12,2503$) dar; sie trennt die Kurven des Explosionsbereiches (z.B. $B = 12,5$) von denen des stabilen Zustandes (z.B. $B = 9$).

¹⁾ Umgekehrt kann man auch B konstant halten und den Parameter A/δ anpassen. Aus dem erhaltenen Wert für $(A/\delta)_{kr}$ erhält man dann bei vorgegebenem A den kritischen Parameter δ_{kr} .

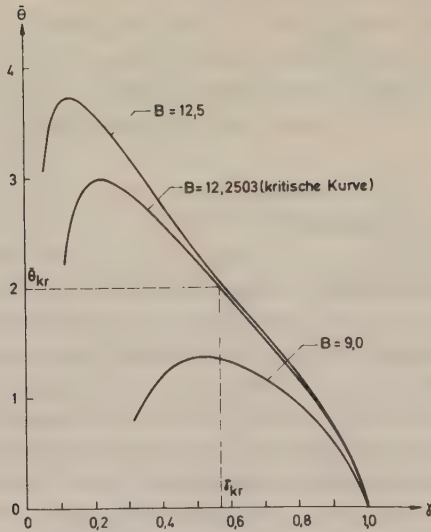


Abb. 2.2-I Temperatur/Konzentrations-Kurven für $A/\delta = 1,5$ und $B = 9,0; 12,2503; 12,5$

Mit dem von Adler und Enig [29] verwendeten Kriterium $d^2\bar{\Theta}/dy^2 = 0$ erhält man eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten einer Explosion; es handelt sich also um ein konservatives Kriterium, mit dem man die kritischen Werte für die Parameter in den Bilanzgleichungen Gl. (2.2-7) und (2.2-8) abschätzen kann.

2.2.3.2 Modell von Tyler und Wesley

Eine Erweiterung des Frank-Kamenetzki-Modells stellt das zweidimensionale Modell von Tyler und Wesley [30] dar, dem die Energie- und Materialbilanz-Beziehungen Gl.(2.2-4) und (2.2-5) zugrunde liegen. Die numerische Integration dieser Gleichungen liefert den zeitlichen und örtlichen Temperatur- bzw. Konzen-

trationsverlauf mit der höchsten Temperatur und dem größten Umsatz im Punkt $\xi = 0$. Ein Wendepunkt in der Temperatur/Zeit-Kurve für $\xi = 0$ dient als Explosionskriterium. Gibt man die Parameter n , m , B und ϵ vor, dann erhält man den kritischen Wert für den Parameter δ , der alle charakteristischen Merkmale des Systems enthält, indem man δ - ausgehend von kleinen Werten - solange erhöht, bis der Wendepunkt zum ersten Mal auftritt.

Als Beispiel wurde in dieser Arbeit eine Reaktion 1. Ordnung ($n = 1$), die in einem Rohrreaktor (Zylinder) abläuft, berechnet; der Wert von B betrug 100, der von $\epsilon = 0,025$. Als Lösungsmethode für die beiden nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen wurde das implizite Differenzenverfahren von Crank und Nicolson¹⁾ [33,34] mit 10 Gitterpunkten in ξ -Richtung und einem $\Delta\tau/\Delta\xi^2$ -Verhältnis von 0,5 eingesetzt.

Bei der numerischen Rechnung zeigte sich aber, daß die von Tyler und Wesley eingeführte Definition des kritischen Zustandes (Wendepunkt im θ/τ -Kurvenverlauf) zu Unklarheiten führt, da die θ/τ -Kurven sowohl beim unterkritischen Reaktionsverlauf als auch bei einer Explosion in der Anfangsphase einen ersten Wendepunkt²⁾ aufweisen, der offensichtlich von Tyler und Wesley übersehen wurde. Es ist leicht einzusehen, daß aufgrund der vorliegenden Anfangsbedingung das Wärmeleitungsglied in Gl. (2.2-1) zunächst von untergeordneter Bedeutung ist und infolge des Exponentialgliedes im Reaktionsterm der Gradient der Temperatur/Zeit-Kurve in der Anfangsphase zunimmt.

Vielmehr charakterisiert erst das Auftreten eines zweiten Wendepunktes zu einem späteren Zeitpunkt den kritischen Zustand. Natürlich kann die Temperatur θ_z nicht unbegrenzt ansteigen; bedingt durch den Stoffverbrauch während der Reaktion fällt

¹⁾ Einzelheiten über die Crank-Nicolson-Methode finden sich im Anhang A.1

²⁾ Es sei erwähnt, daß das Auftreten des ersten Wendepunktes durch Berechnungen von Zinn und Mader [19] bestätigt wird, die Gl. (2.2-1) für eine Reaktion pseudo-nullter Ordnung mit einer anderen Anfangsbedingung integrieren.

sie nach Erreichen eines Maximums wieder ab.

In Abb. 2.2-II ist als Ergebnis der numerischen Rechnung der zeitliche Temperaturverlauf in der Rohrachse für δ -Werte von 2,0, 2,318 und 2,5 aufgetragen. Der erste Wendepunkt ist in der Zeichnung kaum zu erkennen; er liegt jeweils bei $\tau \approx 0,05$.

Man sieht, daß für $\delta = 2,5$ (Explosion) die Temperatur schnell ansteigt; sie erreicht maximal den Wert der adiabatischen Temperaturerhöhung B ($= 100$). Anschließend fällt sie wieder steil ab (gestrichelte Kurve), da der Umsatzgrad nahezu Eins ist. Für die beiden anderen δ -Werte (2,318 und 2,0) erhält man einen vergleichsweise geringen Temperaturanstieg. Auch der Umsatzgrad ist entsprechend weniger hoch, er beträgt 0,287 bzw. 0,056. Für $\delta = 2,3185 \pm 0,0005$ tritt im vorliegenden Beispiel zum ersten Mal der zweite Wendepunkt auf, der als Explosionskriterium dient.

Der Vergleich mit Abschnitt 2.1-4 zeigt, daß das Frank-Kamenetzki-Modell mit einem δ_{kr} -Wert von 2,00 konservativ ist, wenn man es auf Reaktionen anwendet, bei denen die Materialbilanz nicht vernachlässigt werden darf. Je nach Wahl von B , ϵ und n erhält man mit dem Modell von Tyler und Wesley jeweils einen größeren Wert für δ_{kr} . Aus der Definitionsgleichung für δ (Gl.2.2-3) entnimmt man, daß in dem hier interessierenden Temperaturgebiet die für die Explosion erforderliche Anfangstemperatur T_0 umso höher liegt, je größer δ_{kr} ist (alle anderen Größen der Definitionsgleichung seien konstant); d.h. die mit dem Frank-Kamenetzki-Modell ermittelte Temperatur T_0 ist zu niedrig.

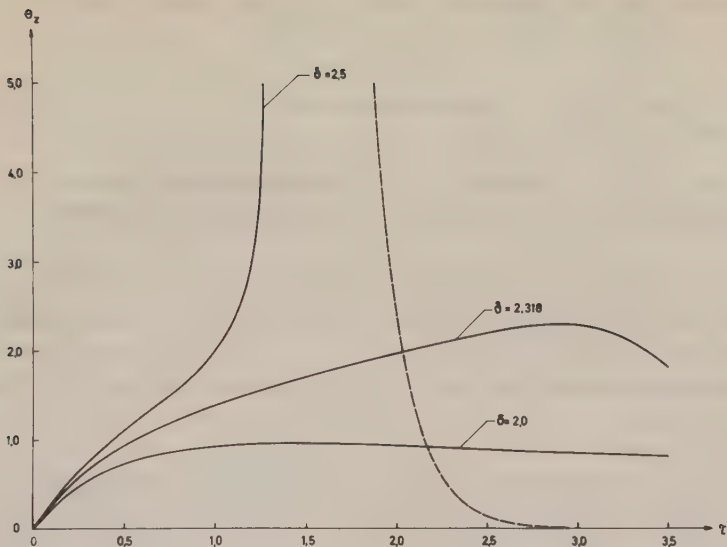


Abb. 2.2-II Zeitlicher Temperaturverlauf in der Zylinderachse für das Modell von Tyler und Wesley ($m = 1$, $n = 1$, $B = 100$, $\epsilon = 0,025$)

2.2.3.3 Eigene Erweiterung des Modells von Tyler und Wesley

Von den bisherigen Modellbeziehungen der Wärmeexplosionstheorie (Semenov, Frank-Kamenetzki, Adler und Enig, Tyler und Wesley) stellt das Modell von Tyler und Wesley [30] für Gasphasen-Reaktionen sicher die bisher beste Approximation des Reaktionsablaufes dar. Es werden jedoch auch hier die tatsächlichen physikalischen und chemischen Vorgänge nur unvollständig beschrieben.

Es ist bekannt, daß in Gasen Diffusion und Wärmeleitung mit vergleichbaren Geschwindigkeiten ablaufen, d.h. der Diffusionskoeffizient D und die Temperaturleitfähigkeit a ($a = \lambda / \rho c_p$) sind von der gleichen Größenordnung. Eine Vernachlässigung der Diffusion ist deshalb bei Gasen nicht mehr zulässig.

Eine Erweiterung der Materialbilanz (Gl.2.2-2) durch das Diffusionsglied führt zu der Beziehung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{m}{x} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) - k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(c) \quad (2.2-11)$$

Zusätzlich zu der in Abschnitt 2.2.1 angegebenen Anfangsbedingung werden noch die folgenden Randbedingungen eingeführt:

$$x = 0 : \quad \partial c / \partial x = 0 \quad x = L : \quad \partial c / \partial x = 0 \quad \text{für alle } t$$

Die Energiebilanz (Gl.2.2-1) bleibt unverändert. Mit den bereits eingeführten dimensionslosen Größen $\theta, \gamma, \xi, \tau, \delta, B$ und ϵ sowie der neuen Größe Le ($Le = \lambda / \rho c_p D$) erhält man mit $f(c) = c^n$ für Gl.(2.2-11)

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \frac{1}{Le} \cdot \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \xi^2} + \frac{m}{\xi} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial \xi} \right) - \frac{\delta}{B} \cdot \gamma^n \cdot \exp[\theta / (1 + \epsilon \cdot \theta)] \quad (2.2-12)$$

mit

$$\tau = 0 : \gamma = 1 \quad \text{für alle } \xi$$

$$\xi = 0 : \partial \gamma / \partial \xi = 0 \quad \xi = 1 : \partial \gamma / \partial \xi = 0 \quad \text{für alle } \tau$$

Auch hier soll wieder das Explosionskriterium von Tyler und Wesley gelten.

Integriert man die Gl.(2.2-4) und (2.2-12) mit den in Abschnitt 2.2.3.2 verwendeten Parameterwerten und den angegebenen Anfangs- und Randbedingungen numerisch nach der Methode von Crank und Nicolson [33,34], dann erhält man den in Tabelle 2.2-II angegebenen δ -Wert, bei dem gerade noch keine Explosion stattfindet, sowie die dazugehörige maximale Temperaturerhöhung im Zentrum. Dabei ist für die Lewis-Zahl Le der Wert eins gewählt, d.h. Diffusion und Temperaturleitfähigkeit sind gleich groß. Diese Annahme ist in Gasen in guter Näherung erfüllt. Die entsprechenden Ergebnisse ohne Berücksichtigung der Diffusion (Tyler und Wesley-Modell) bzw. ohne Berücksichtigung des Stoffverbrauches (Frank-Kamenetzki-Modell) sind mit aufgeführt.

Modell		δ_{kr}	$\Theta_{z,kr}$
1	Frank-Kamenetzki-M.	2,00	1,37
2	Tyler und Wesley-M.	2,318	2,299
3	Erweitertes Tyler und Wesley-M. ($Le = 1,0$)	2,270	1,920

Tabelle 2.2-II Vergleich kritischer Explosionsparameter bei Zylindersymmetrie. Für die Modelle 2 und 3 gilt $n = 1$, $B = 100$, $\epsilon = 0,025$.

Der Vergleich mit dem Modell von Tyler und Wesley zeigt, daß - bedingt durch den Einfluß der Diffusion - die kritischen Werte für δ und Θ_z wieder kleiner sind; der Unterschied wird mit zunehmendem Diffusionskoeffizienten noch größer. Je kleiner δ_{kr} ist, desto niedriger liegt die zu einer Explosion führende Anfangstemperatur T_0 (bei Konstanthaltung der anderen Größen in Gl.2.2-3). Durch die Berücksichtigung der Diffusion nähert man sich wieder mehr dem Ergebnis von Frank-Kamenetzki.

2.2.4 Zusammenfassung

Mit den von Semenov und Frank-Kamenetzki aufgestellten Modellbeziehungen läßt sich nur für wenige Reaktionen (meistens Zerfallsreaktionen) die Explosionsgrenze hinreichend genau ermitteln (vgl. Abschnitt 2.1.4). Dabei muß sichergestellt sein, daß es sich um rein thermische Explosionsvorgänge handelt. Die gemachten Annahmen und Approximationen schränken die Brauchbarkeit dieser Modelle für komplexe Reaktionen in der Gasphase, die nicht mehr ausschließlich Wärmecharakter aufweisen, stark ein.

Tatsächlich findet die Explosion erst nach einer gewissen Induktionsperiode statt, innerhalb der sich die Konzentration der Ausgangsstoffe bereits geändert hat, so daß die Materialbilanz für eine oder mehrere Komponenten in das Modell mit auf-

genommen werden muß. Deshalb behandeln Adler und Enig, sowie Tyler und Wesley Probleme, bei denen eine kinetisch einfache Reaktion mit konstanter Aktivierungsenergie abläuft; dabei hängt die Reaktionsgeschwindigkeit aber nur von der Konzentration einer einzigen Komponente ab. Die Berücksichtigung von Diffusionsvorgängen stellt einen weiteren Versuch dar, den Reaktionsablauf besser zu beschreiben.

Aus der Annahme eines rein konduktiven Wärmetransportes im Gasgemisch ergibt sich weiter, daß unter Berücksichtigung der angegebenen Randbedingungen die höchste Temperatur im Zentrum des Versuchsgefäßes auftritt; an dieser Stelle setzt die Explosion dann ein, wenn ein stationärer Zustand für das Temperaturfeld nicht mehr möglich ist. Durch die freie Konvektion bei Gasen kommt aber ein zusätzlicher Wärme- und Stofftransport zustande, bei dem sich infolge von Temperatur- und Konzentrationsunterschieden einzelne Gebiete des Gasgemisches bewegen.

2.3 Kettenexplosion

Bekanntlich sind zur Beschreibung der Explosion von Gasgemischen zwei verschiedene Mechanismen entwickelt worden. Während bei der Wärmeexplosion die durch Reaktion entwickelte Wärme die Ursache der Entzündung ist, wird bei der Kettenexplosion die Wärme als Folge der Entwicklung der Reaktionskette freigesetzt [5]

2.3.1 Isotherme Kettenexplosion

Bei der isothermen Kettenexplosion, die in ihren Grundzügen von Semenov [5] stammt, geht man davon aus, daß im Anfangsstadium der Reaktion - z.B. durch Dissoziation der Ausgangsstoffe - aktive Teilchen (Radikale oder freie Atome) gebildet werden. Während dieser sog. Kettenstart (endotherm) mit einer verschwindend geringen Geschwindigkeit abläuft, geht die weitere Reaktion zwischen den Ausgangsstoffen und den bereits entstandenen aktiven Zwischenprodukten mit größerer Geschwindigkeit vor sich, wobei neue aktive Teilchen auftreten; derartige Reaktionen nennt man Kettenreaktionen. Werden dabei in einem Reaktions-

schritt mehr aktive Teilchen gebildet als verbraucht, dann spricht man von Kettenverzweigung. Im letzten Schritt kommt es zum Kettenabbruch, der infolge Rekombination aktiver Teilchen oder infolge Wandreaktionen zur Beendigung der Reaktion führt. Betrachtet man zunächst den hypothetischen Fall, daß an der Reaktion nur eine einzige Art aktiver Teilchen mit der Konzentration c^* beteiligt ist und macht gleichzeitig die Annahme, daß a) die Reaktion isotherm abläuft, b) der Verbrauch der Ausgangsstoffe unberücksichtigt bleibt und c) sowohl die Kettenverzweigung als auch der -abbruch linear erfolgen, dann läßt sich für eine verzweigte Kettenreaktion folgende Beziehung aufstellen [5]¹⁾

$$dc^*/dt = r_s + k_v \cdot c^* - k_a \cdot c^* \quad (2.3-1)$$

Hier bedeutet r_s die Startgeschwindigkeit der Reaktionsketten; k_v und k_a sind die sog. kinetischen Koeffizienten der Kettenverzweigung und des -abbruchs. Die Integration von Gl.(2.3-1) mit der Anfangsbedingung $t = 0 : c^* = 0$ liefert als Lösung

$$c^* = \frac{r_s}{k_v - k_a} \cdot (\exp(k_v - k_a)t - 1) \quad (2.3-2)$$

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit r wird ausgedrückt als Produkt aus einem kinetischen Koeffizienten k_w , der die Kettenwachstumsreaktion charakterisiert und der Konzentration c^* der aktiven Teilchen

$$r = k_w \cdot c^* = \frac{k_w \cdot r_s}{k_v - k_a} \cdot (\exp(k_v - k_a)t - 1) \quad (2.2-3)$$

Falls die Zahl der durch Verzweigung entstehenden aktiven Teilchen größer ist als die Zahl der verschwindenden Teilchen, d.h. falls $k_v > k_a$, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell mit der Zeit an (auch ohne daß sich das Reaktionsgemisch erwärmt) während für $k_v = k_a$ die Integration von Gl.(2.3-1) einen

¹⁾ Der Term für die Kettenfortpflanzung geht in Gl.(2.3-1) nicht ein, da im Verlauf dieses Prozesses die Menge der aktiven Teilchen nicht verändert wird.

linearen Anstieg liefert. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich dann

$$r = k_w \cdot r_s \cdot t \quad (2.3-4)$$

Ist $k_v < k_a$, dann kann nach kurzer Zeit das exponentielle Glied in Gl. (2.3-3) vernachlässigt werden und man erhält

$$r = \frac{k_w \cdot r_s}{k_a - k_v} \quad (2.3-5)$$

Die einfachste Form der Bedingung für eine isotherme Kettenexplosion lautet also: $k_v > k_a$.

Da aber in einem abgeschlossenen System die Konzentration der Ausgangsstoffe abnimmt, hört nach einer gewissen Zeit die Selbstbeschleunigung der Reaktion auf; die Reaktionsgeschwindigkeit durchläuft ein Maximum und fällt wieder auf Null ab. Explosion bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Ausgangsstoffe in sehr kurzer Zeit (Bruchteil einer Sekunde) umgesetzt werden. Damit kann verbunden sein (was jedoch hier nicht berücksichtigt wird): Emission von Licht, momentan hoher Temperaturanstieg, schnelle Druckänderung.

Bis jetzt wurde der einfachste Fall betrachtet, daß sich an der Reaktion nur eine einzige Art aktiver Teilchen beteiligt und die Bilanzbeziehung linear ist. Tatsächlich ist das Bild aber bedeutend komplizierter, wenn mehrere aktive Zwischenprodukte mit der Konzentration c_i^* auftreten, so daß für sie Beziehungen der Form

$$dc_i^*/dt = f(c_1^*, c_2^*, \dots, c_i^*) \quad (2.3-6)$$

aufgestellt werden müssen. Da jedoch in vielen Fällen eines der aktiven Zwischenprodukte viel langsamer als die anderen reagiert, kann man in guter Näherung annehmen, daß für die übrigen aktiven Teilchen $dc_i^*/dt = 0$ ist. Damit wird das Differentialgleichungssystem auf eine einzige Gleichung reduziert.

Die Untersuchung der Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei niedrigen Temperaturen (300–400 °C) ergibt, daß die Selbstbeschleu-

nigung der Reaktion um einige Zehnerpotenzen niedriger ist als bei normalen Kettenverzweigungsreaktionen. Semenov [5] hat gezeigt, daß es sich bei der Kohlenwasserstoffoxidation in dem genannten Temperaturbereich um Kettenreaktionen mit degenerativer Verzweigung handelt; diese Reaktionen zeichnen sich dadurch aus, daß als Primärprodukte molekulare Stoffe (Aldehyde, Alkylhydroperoxide) entstehen, die unter Bildung freier Radikale weiterreagieren. Die degenerativen Verzweigungsreaktionen werden dem Gebiet der kalten Flammenreaktionen zugeordnet (Siehe Abb. 2.1-IV). Die Temperaturgrenzen für kalte Flammen von Kohlenwasserstoffen liegen ungefähr zwischen 280 und 410 °C [35]. Für diese Reaktionen ist $k_v - k_a$ klein, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit nur langsam zunimmt und infolge des Verbrauchs an Ausgangsstoffen ihr Maximalwert nicht sehr groß ist. Während z.B. bei der Wasserstoffoxidation $k_v - k_a = 4800 \text{ min}^{-1}$ ist, liegt $k_v - k_a$ bei der Oxidation von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen in der Größenordnung von $0,01 - 1 \text{ min}^{-1}$ [17].

Gimblett [36] zeigt formal, daß sich für ein aktives Zwischenprodukt der Kohlenwasserstoffoxidation (Alkylhydroperoxid) eine Beziehung ableiten läßt, die in ihrer Form mit Gl.(2.3-2) identisch ist. Man stellt fest, daß die Größen r_s , k_v und k_a über die bis jetzt noch keine näheren Angaben gemacht wurden, in Wirklichkeit komplizierte Ausdrücke darstellen, in denen die Konzentrationen des einzelnen an der Reaktion teilnehmenden Komponenten und die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Teilreaktionen enthalten sind, deren Ermittlung nicht ohne weiteres möglich ist.

2.3.2 Übergang zur Wärmeexplosion

Mit dem langsamen Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit erwärmt sich aber gleichzeitig infolge der Exothermie der Reaktion das Gasgemisch; der Temperaturanstieg beschleunigt die Reaktion, was eine weitere Erwärmung zur Folge hat. Wird nun ein kritischer Wert erreicht, bei dem das Gleichgewicht zwischen freiwerdender Reaktionswärme q_1 und Wärmeabfuhr q_2 gestört ist, dann ändert sich das Erscheinungsbild der Explosion, indem die Kettenexplosion in eine Wärmeexplosion übergeht.

Mit zunehmender Temperatur bzw. steigendem Druck ändert sich auch der Reaktionsmechanismus [37], da an die Stelle der bei der degenerativen Verzweigung dominierenden Zwischenprodukte (Peroxide, Aldehyde) jetzt einfache Radikale und Atome treten.

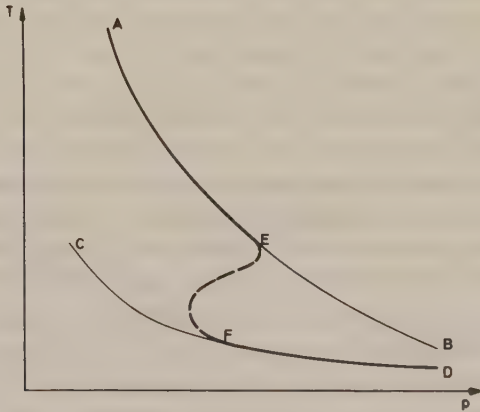


Abb. 2.3-I Hypothetischer Verlauf der Explosionsgrenze bei Änderung des Reaktionsmechanismus

Damit läßt sich der in Abb. 2.1-IV aufgezeigte Verlauf der Explosionsgrenze folgendermaßen interpretieren: Die beiden Kurven AB und CD in Abb. 2.3-I zeigen für den Fall der Wärmeexplosion nach dem Modell von Semenov (vgl. Gl.(2.1-9) und Abb. 2.1-II) kritische Grenzen für zwei Reaktionen mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie. Durch Verbinden der beiden Grenzen ergibt sich eine hypothetische Kurve $AEFD$, die qualitativ den tatsächlichen Verlauf bei der Kohlenwasserstoffoxidation wiedergibt.

2.3.3 Nichtisotherme Kettenexplosion

Von Gray und Yang [38] stammt ein Modell, das sowohl die Elemente der von Semenov aufgestellten Theorien der Wärmeexplosion (räumlich einheitliche Temperatur) als auch diejenigen der isothermen Kettenexplosion enthält. Zur Illustration wird wieder die Gl.(2.3-1) betrachtet, allerdings mit dem Unterschied, daß anstelle der Startgeschwindigkeit r_s eine endliche Anfangskonzentration der aktiven Teilchen angenommen wird. Die Materialbilanz lautet damit

$$dc^*/dt = k_v \cdot c^* - k_a \cdot c^* \quad (2.3-7)$$

Für die Energiebilanz erhält man entsprechend Gl.(2.1-3)

$$V \cdot \rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = V \cdot [(-\Delta H_v) \cdot k_v \cdot c^* + (-\Delta H_a) \cdot k_a \cdot c^*] - \alpha \cdot F \cdot (T - T_o) \quad (2.3-8)$$

$(-\Delta H_v)$ und $(-\Delta H_a)$ sind die Reaktionswärmen der Kettenverzweigungs- bzw. Abbruchreaktion, T_o ist die Wandtemperatur des Versuchsgefäßes. Eine geschlossene analytische Lösung der Gl. (2.3-7) und (2.3-8) scheidet infolge der zumindest bei k_v bestehenden Temperaturabhängigkeit¹⁾ aus.

Ein Gesamtbild über das physikalische Verhalten des Systems ergibt sich, wenn die Analyse der Gl.(2.3-7) und (2.3-8) in der Phasenebene $T-c^*$ durchgeführt wird. Die Elimination der unabhängigen Variablen t liefert

$$\frac{dT}{dc^*} = \frac{1}{\rho \cdot c_p} \cdot \frac{c^* \cdot [(-\Delta H_v) \cdot k_v + (-\Delta H_a) \cdot k_a] - \alpha \cdot F \cdot (T - T_o)/V}{c^* \cdot (k_v - k_a)} \quad (2.3-9)$$

Die stationären Lösungen der Gl.(2.3-7) und (2.3-8) entsprechen den singulären Punkten der Gl.(2.3-9). Man erhält sie durch Lösen der beiden Beziehungen

$$c^* \cdot [(-\Delta H_v) \cdot k_v + (-\Delta H_a) \cdot k_a] - \alpha \cdot F \cdot (T - T_o)/V = 0 \quad (2.3-10)$$

$$c^* \cdot (k_v - k_a) = 0 \quad (2.3-11)$$

¹⁾ $k_v = k_{ov} \cdot \exp(-E_v/RT)$

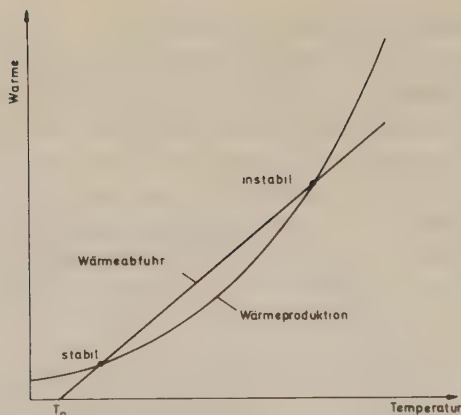


Abb. 2.3-II Wärmeproduktion und Wärmeabfuhr in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Anwendung der Stabilitätstheoreme vom Liapunov zeigt [38, 39], daß in dem interessierenden Temperaturgebiet (vgl. Abb. 2.3-II) zwei singuläre Punkte existieren: ein stabiler Knotenpunkt (1) und ein instabiler Sattelpunkt (2). Das qualitative Bild dazu in der Phasenebene $T-c^*$ ist in Abb. 2.3-III dargestellt. Durch den Sattelpunkt gehen zwei – gestrichelt gezeichnete – Kurven (Separatrices); sie sind die Kammlinien der Sattelpunktsfläche und teilen die $T-c^*$ -Ebene in vier Bereiche (A, B, C und D).

Für den Sattelpunkt gilt: $k_v = k_a$ und somit $T_1 = E_v / (R \cdot \ln(k_{ov}/k_a))$; c_1^* erhält man durch Einsetzen von T_1 in Gl.(2.3-10). Die Beziehung $k_v = k_a$ ist identisch mit der Bedingung für die isotherme Kettenexplosion (vgl. Abschnitt 2.3.1). Für den Knotenpunkt ergibt sich $T_2 = T_0$ und $c_2^* = 0$, d.h. es tritt kein aktives Zwischenprodukt auf.

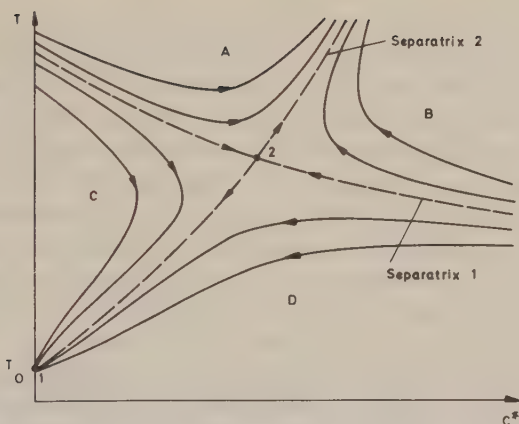


Abb. 2.3-III Qualitative Darstellung der Integralkurven von Gl. (2.3-9)

Der Abb. 2.3-III entnimmt man¹⁾, daß Startwerte für T und c^* , die im Bereich A oder B liegen, zur Explosion führen. Wählt man dagegen die Anfangsbedingung im Bereich C oder D, dann nähert sich das System dem stabilen Knotenpunkt (1), ohne daß die Temperatur ansteigt. Die Separatrix 1 trennt die stabilen Bereiche C und D von den instabilen Bereichen A und B und stellt somit die Explosionsgrenze dar.

Tritt eine Reihe von aktiven Zwischenprodukten auf, z.B. bei der Kohlenwasserstoffoxidation, so muß das Modell von Gray und Yang um eine entsprechende Zahl von Materialbilanzen erweitert werden. Die Art der Analyse zur Bestimmung der Explosionsgrenze bleibt gleich, jedoch ist der Aufwand wesentlich größer.

¹⁾ alle Parameter der Gl. (2.3-9) sind fest vorgegeben.

2.4 "hot spot"-Wärmeexplosion

2.4.1 Definition des "hot spot"¹⁾

Während bei der eigentlichen Wärmeexplosion das Reaktionsgemisch im Versuchsgefäß eine einheitliche Anfangstemperatur aufweist, wird bei der "hot spot"-Wärmeexplosion in einem Teilvolumen möglichst momentan eine hohe Temperatur erzeugt. Auf den Mechanismus der Entstehung dieser lokalen Wärmequelle wird nicht näher eingegangen, da dies für die Beschreibung und Lösung des Problems nicht von Bedeutung ist. Um die in den vorangegangenen Abschnitten eingeführte Symmetrie für das Problem beibehalten zu können, wird angenommen, daß der "hot spot" platten-, zylinder- oder kugelförmig ist und innerhalb eines isotropen explosionsfähigen Mediums liegt. Damit ergibt sich das in Abb. 2.4-I gezeigte Anfangstemperaturprofil; T_1 ist die Temperatur des "hot spot" der Abmessung d , während T_0 die Temperatur des angrenzenden Gebietes ist.

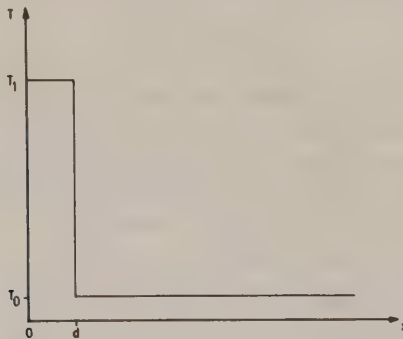


Abb. 2.4-I Anfangstemperaturprofil bei der "hot spot"-Wärmeexplosion

¹⁾ Der englische Ausdruck "hot spot" wird beibehalten, da eine entsprechende deutsche Übersetzung nicht existiert.

Ausgehend von diesem heißen Kern können je nach dessen Anfangstemperatur und Abmessung verschiedene Fälle auftreten:

- a) Es tritt eine Abkühlung des "hot spot" ein, da seine Anfangstemperatur T_1 zu niedrig ist, um die Reaktion in nennenswertem Umfang in Gang zu setzen.
- b) Die Temperatur nimmt im Zentrum des "hot spot" zunächst zu, durchläuft ein Maximum und fällt wieder ab.
- c) Innerhalb des "hot spot" steigt die Temperatur monoton an¹⁾ und es tritt Explosion ein; sie breitet sich anschließend durch das gesamte System aus.

Nur der Fall c) führt zur Explosion.

2.4.2 Mathematische Formulierung

Übernimmt man die von Friedman [40] und Merzhanov [41] gemachten Überlegungen, dann ergibt sich folgendes Bild: In einem homogenen Reaktionsgemisch unendlicher Ausdehnung mit der Temperatur T_0 wird ein "hot spot" der Temperatur T_1 ($T_1 > T_0$) erzeugt. Unter Vernachlässigung von Wärmeverlusten an die Umgebung und Stoffverbrauch während der Induktionsperiode, sowie mit den in Abschnitt 2.1.4 formulierten Vereinfachungen gilt für den örtlichen und zeitlichen Temperaturverlauf

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{m}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + (-\Delta H_R) \cdot k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot c_0 \quad (2.4-1)$$

$$t = 0 \quad x \leq d : \quad T = T_1 \quad x > d : \quad T = T_0$$

$$t \geq 0 \quad x = 0 : \quad \partial T / \partial x = 0 \quad x = \infty : \quad \partial T / \partial x = 0$$

¹⁾ sofern man Stoffverbrauch vernachlässigt

Bezieht man die dimensionslosen Größen θ , δ und ϵ auf die Temperatur T_1 , so ergibt sich mit

$$\theta = \frac{E}{R \cdot T_1^2} \cdot (T - T_1) \quad \xi = \frac{x}{d} \quad \tau = \frac{\lambda \cdot t}{\rho \cdot c_p \cdot d^2}$$

$$\delta = \frac{(-\Delta H_R) \cdot E \cdot d^2 \cdot k_0 \cdot c_0 \cdot \exp(-E/RT_1)}{\lambda \cdot R \cdot T_1^2} \quad \epsilon = \frac{R \cdot T_1}{E}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{m}{\xi} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \delta \cdot \exp[\theta/(1 + \epsilon \cdot \theta)] \quad (2.4-2)$$

mit

$$\tau = 0 \quad \xi \leq 1 : \quad \theta = 0 \quad \xi > 1 : \quad \theta = -\theta_0$$

$$\tau \geq 0 \quad \xi = 0 : \quad \partial \theta / \partial \xi = 0 \quad \xi = \infty : \quad \partial \theta / \partial \xi = 0$$

$$\theta_0 = \frac{E}{R \cdot T_1^2} \cdot (T_1 - T_0)$$

2.4.3 Ergebnisse der numerischen Rechnung

Ebenso wie bei den Problemen der allgemeinen Wärmeexplosion gibt es auch für das "hot spot"-Problem einen kritischen Wert für den Parameter δ , der nicht nur eine Funktion von m ist, sondern auch von θ_0 abhängt¹⁾. Wird dieser Wert überschritten, dann breitet sich die Explosion durch das gesamte System aus.

$$\delta_{kr,m} = f(\theta_0) \quad (2.4-3)$$

Da eine direkte Integration von Gl.(2.4-2) nicht möglich ist, haben Friedman [40], Boddington [42] und Thomas [43,44] verschiedene Approximationsmethoden zur Bestimmung des kritischen

¹⁾ Es wird hier wieder die exponentielle Approximation für den Arrhenius-Term eingesetzt, so daß $RT_1/E \ll 1$.

Wertes von δ vorgeschlagen. Merzhanov [41] erhält aus den Ergebnissen der numerischen Integration von Gl. (2.4-2) für θ_0 -Werte zwischen 4 und 25 folgende empirische Beziehung:

$$\delta_{kr,m} = d_m \cdot (\ln \theta_0)^{k_m} \quad (2.4-4)$$

In Tabelle 2.4-I sind die Werte der einzelnen Konstanten zusammengestellt:

Geometrie	d_m	k_m
Platte ($m = 0$)	2,66	1,30
Zylinder ($m = 1$)	7,39	0,83
Kugel ($m = 2$)	12,10	0,60

Tabelle 2.4-I Konstanten für die kritische Beziehung der "hot spot"-Explosion [41]

Ein wesentliches Merkmal des "hot spot"-Problems ist die hohe Anfangstemperatur im "hot spot" und der steile Temperaturgradient an der Grenze.

Eigene numerische Untersuchungen mit Hilfe des impliziten Differenzschemas von Crank und Nicolson [33] (vgl. Anhang A.1) haben ergeben, daß man hinsichtlich der Größe der Schrittweiten $\Delta \tau$ und $\Delta \xi$ Einschränkungen unterworfen ist, da die Lösungsmethode sonst instabil ist. Zur Überprüfung der von Merzhanov gefundenen Beziehung (Gl. 2.4-4) wurde für einen kugelförmigen "hot spot" ($m = 2$) mit einer Anfangstemperatur von $\theta_0 = 10,0$ ($\varepsilon = 0$) der kritische Wert von δ ermittelt. Mit 50 Gitterpunkten im Intervall $<0, 4>$ ($\xi = \infty$ ist durch $\xi = 4$ ersetzt; damit beträgt das Volumen des "hot spot" $1/64$ des Gesamtvolumens) und einem Zeitintervall $\Delta \tau = 0,8 \cdot 10^{-3}$ ergab sich ein δ_{kr} -Wert von 19,41. Gl.(2.4-4) liefert einen Wert von 19,96; die Abweichung beträgt also weniger als 3 %.

An der Stelle $\xi = 1$ hängt die Güte der Approximation der partiellen Ableitungen durch endliche Differenzen in der Anfangsphase stark von der Größe der Schrittweite $\Delta\xi$ ab. Der Abb. 2.4-I entnimmt man, daß zur Zeit $\tau = 0$ am Rand des "hot spot" der Gradient $\partial\theta/\partial\xi = \infty$ ist; durch die Crank-Nicolson-Methode wird jedoch ein endlicher Wert eingeführt. Je kleiner $\Delta\xi$ gewählt wird, bzw. je stärker sich mit fortschreitender Reaktion das Temperaturprofil abflacht, desto genauer wird die Approximation.

Es sei darauf hingewiesen, daß zu jedem θ_0 -Wert zwei T_1 -Werte gehören. Solange $T_1 \leq 2 \cdot T_0$ ist, nimmt θ_0 mit wachsendem T_1 zu; oberhalb des Grenzwertes $2 \cdot T_0$ fällt θ_0 wieder ab. Da T_0 im allgemeinen gleich der Raumtemperatur ist, wird man bei "hot spot"-Problemen θ_0 dem größeren T_1 -Wert zuordnen¹⁾.

Hat man den Zusammenhang zwischen θ_0 und $\delta_{kr,m}$ gefunden, dann läßt sich aus der Definitionsbeziehung für δ die kritische Abmessung d_{kr} des "hot spot" - falls die anderen Größen bekannt sind - ermitteln, d.h. Explosion tritt nur dann ein, wenn $d > d_{kr}$. Für die Kugel erhält man mit Gl. (2.4-4)

$$d_{kr} = 3,48 \cdot \left[\frac{\lambda \cdot R \cdot T_1^2 \cdot \exp(E/RT_1)}{(-\Delta H_R) \cdot E \cdot k_0 \cdot c_0} \right]^{0,5} \cdot (\ln \theta_0)^{0,3} \quad (2.4-5)$$

Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich mit der reinen Wärmeexplosion von Frank-Kamenetzki, der bei einer Kugel für den Fall, daß der Radius des "hot spot" 1/4 der Abmessung des explosionsfähigen Stoffes beträgt, folgendes Ergebnis liefert:

Entspricht die im "hot spot" konzentrierte Wärmemenge der externen Wärmequelle einer Temperatur T_1 von 1000 °K (die Umgebungstemperatur T_0 sei 300 °K; $\Delta T = 700$ °K), dann führt die gleiche Wärmemenge - auf das gesamte System verteilt²⁾ - nur zu einer Temperatur T_1' von 310,94 °K ($\Delta T = 10,94$ °K).

¹⁾ z.B.: $E = 40$ kcal/mol, $T_0 = 300$ °K, $R = 1,986 \cdot 10^{-3}$ kcal/mol °K:
für $T_1 = 428,571$ bzw. 1000 °K ergibt sich $\theta_0 = 14,093$.

²⁾ Das Volumen nimmt mit der 3. Potenz des Radius zu.

Diese Temperatur, als Anfangstemperatur T_0 genommen, reicht mit Sicherheit nicht für die Einleitung einer Explosion aus. Setzt man z.B. für die Aktivierungsenergie E 40 kcal/mol ein, dann ist der Arrhenius-Term $\exp(-E/RT_0)$ so klein, daß der mit Gl.(2.1-14) ermittelte δ -Wert - bei geeigneter Wahl der anderen Größen - wesentlich niedriger ist als der kritische Wert 3,32.

Das "hot spot"-Modell wird zur Beschreibung des Explosionsablaufes bei Sprengstoffen eingesetzt [42]. Eine ähnliche Betrachtungsweise kann man der im folgenden Abschnitt zu behandelnden Funkenzündung von Gasgemischen zugrunde legen, bei der zusätzlich zur Energiebilanz auch die Materialbilanz berücksichtigt wird. Auch hier geht die Explosion von einem Gebiet hoher Temperatur aus, die durch eine lokale Energiequelle erzeugt wird.

3. Funkenzündung

3.1 Einleitung

Die in Abschnitt 2 behandelten Wärme- und Kettenmechanismen einer Explosionsreaktion bilden auch die Grundlage der Funkenzündung, bei der dem Gasgemisch kurzzeitig nahezu punktförmig Energie von außen zugeführt wird. Dies erfolgt bei den meisten experimentellen Untersuchungen zur Zündgrenzenbestimmung durch Entladen eines oder mehrerer Kondensatoren über eine Funkenstrecke. Obwohl durch den elektrischen Funken (Lichtbogen) Atome und Radikale gebildet werden, ist eine Betrachtung der Funkenzündung unter dem Gesichtspunkt der Wärmeexplosion durchaus zulässig, denn Lewis und v.Elbe [45] stellen fest, daß bei Temperaturen über 1000 °C die thermische Beschleunigung der Reaktion größer ist als die Beschleunigung durch Kettenverzweigung; Kettenverzweigung ist vorherrschend im Gebiet der kalten Flammen (vgl. Abschnitt 2.3.1). Die Temperatur im elektrischen Funken ist im wesentlichen abhängig von der elektrischen Leitfähigkeit (Ionisierungsspannung) und der Wärmeleitfähigkeit des Gases zwischen den Elektroden. Eine Abschätzung der Maximaltemperatur während der ersten Mikrosekunde im Kern der Funkenentladung liefert einen Wert von mehreren zehntausend Grad [46]. Mit fortschreitender Zeit verteilt sich diese Temperatur über ein größeres Volumenelement; damit fällt der Maximalwert wieder ab.

Die theoretischen Überlegungen zur Funkenzündung gehen davon aus, daß die Zündenergie in einem Volumenelement bestimmter Größe, dem sog. Funkenvolumen ("hot spot"), in Form von Wärme zugeführt wird. Die Zündung hängt vor allem davon ab, ob - genau wie bei der "hot spot"-Wärmeexplosion - das Funkenvolumen auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wird [47].

3.2 Theoretische Betrachtung zur Mindestzündenergie

Qualitativ wird das Problem der Funkenzündung von Jost [48] sehr vereinfacht an einem eindimensionalen Modell diskutiert, so daß eine Abschätzung für die benötigte Wärmeenergie des Funkens vorgenommen werden kann:

Nimmt man an, daß die Zündung durch einen Funken mit ausdehnungslosen Elektroden erfolgt und setzt man konstante physikalische Größen voraus, dann gilt für die Energiebilanz wieder Gl.(2.2-1); hier in der Form

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + (-\Delta H_R) \cdot r \quad (3.2-1)$$

Jost stellt sich auf den Boden einer Quasi-Wärmetheorie; die Diffusion wird nicht beachtet und stattdessen eine qualitative Ähnlichkeit von Temperatur- und Konzentrationsverteilung angenommen. Da nur der Grenzfall zwischen Verlöschen und Ausbreitung der Zündung von Interesse ist, kann ein konvektives Glied, das für die Flammenausbreitung maßgebend ist, in Gl. (3.2-1) unberücksichtigt bleiben.

Qualitativ ergibt sich folgendes Bild: Man ermittelt für eine bestimmte Zeit t_0 ¹⁾ nach Beginn des Funkenüberschlages die Temperaturverteilung $T(x, t_0)$, zu der die elektrischen Vorgänge in der Entladung abgeklungen sind und ebenso die chemische Reaktion im Funkenvolumen. Wenn für $t_2 > t_1 > t_0$ die Temperatur im Innern ($x = 0$) abfällt, so tritt keine Zündung ein. Ist jedoch für $t_2 > t_1 > t_0$ die Temperatur größer oder gleich der zum Zeitpunkt t_0 bei $x = 0$ herrschenden Temperatur, dann hat Zündung stattgefunden. Eine mögliche Grenzbedingung für Zündung ist damit

$$\partial T / \partial t = 0 \quad \text{für} \quad x = 0, t = t_0 \quad (3.2-2)$$

Die Temperaturverteilung zum Zeitpunkt t_0 erhält man aus folgender Fragestellung: In einem inerten Medium (z.B. Luft,

¹⁾ t_0 wird von Jost so gewählt, daß die Temperatur für $x = 0$ auf die maximale Verbrennungstemperatur abgefallen ist.

Dichte ρ , spezifische Wärme c_p , Wärmeleitfähigkeit λ) der Temperatur T_0 (Raumtemperatur) wird im Mittelpunkt eine bestimmte Wärmemenge Q durch den elektrischen Funken frei und breitet sich nach allen Seiten gleichmäßig aus¹⁾. Baule [20] gibt dafür als Lösung an:

$$T(x, t_0) = T_0 + \frac{Q}{\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot t_0}{\rho \cdot c_p} \right)^{3/2} \cdot \rho \cdot c_p} \cdot \exp \left[-x^2 / \left(\frac{4 \cdot \lambda \cdot t_0}{\rho \cdot c_p} \right) \right] \quad (3.2-3)$$

Bildet man nun die 1. und 2. Ableitung von Gl.(3.2-3) und setzt die erhaltenen Beziehungen unter Berücksichtigung der Stationarität in Gl.(3.2-1) ein, dann läßt sich unter Verwendung eines geeigneten Ausdruckes für die Reaktionsgeschwindigkeit r [48] und unter Beachtung der Bedingung Gl.(3.2-2) die bei $x = 0$ übertragene Energie Q des Funkens ermitteln. Für Q erhält Jost einen Wert, der in der Größenordnung von 10^{-3} cal liegt, was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt. Diese Wärmemenge, auch als Mindestzündenergie bezeichnet, ist notwendig, damit nichtstationär ein Temperaturfeld erzeugt werden kann, das für die stationäre Flammenausbreitung erforderlich ist.

3.3 Berücksichtigung von Energie- und Stofftransport

3.3.1 Kinetik

Bereits bei niederen Kohlenwasserstoffen ist für die Beschreibung des Ablaufs der Oxidationsreaktion ein sehr komplexes Gleichungssystem erforderlich, dessen reaktionskinetische Daten nur teilweise bekannt sind. Dazu kommt, daß für das gleiche Reaktionssystem je nach den herrschenden Versuchsbedingungen unterschiedliche Reaktionsmechanismen gelten. Untersuchungen der Methanoxidation bei konstantem Druck und unter adiabatischen Bedingungen haben z.B. gezeigt [49], daß der Reaktionsmechanismus der Oxidation von Methan mit Sauerstoff 25 und mit Luft 44 Elementarreaktionen umfaßt. Da für die Oxidation von

¹⁾ Die Differentialgleichung lautet: $\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right)$

Kohlenwasserstoffen das simultane Wechselspiel zwischen Kettenverzweigungsreaktionen und Wärmeproduktion quantitativ noch nicht untersucht ist, wird die Funkenzündung hier allein unter dem Gesichtspunkt der Wärmeexplosion betrachtet und die Kinetik nur in Form einer Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in die Bilanzgleichungen eingeführt.

Die weiteren Berechnungen sollen sich auf das System Methan/Luft beziehen, da bei der Methanoxidation für verschiedene Temperatur- und Druckbereiche, sowie Gemischzusammensetzungen Untersuchungen vorliegen, bei denen für einfache Modellansätze (Reaktion erster oder zweiter Ordnung) die kinetischen Parameter ermittelt wurden [50,51,52].

3.3.2 Modellgleichungen

Wie von Jost [1] bereits festgestellt, ist für die Ausbreitung einer Explosion nicht nur ihre primäre Entstehung im Funkenvolumen erforderlich, sondern auch eine Wärmenachlieferung durch die fortschreitende Verbrennung. Jost schlägt deshalb für eine "exakte" Behandlung der Funkenzündung vor, die partiellen Differentialgleichungen für die Temperatur- und Konzentrationsänderungen durch Reaktion, Wärmeleitung und Diffusion anzusetzen. Dies führt auf ein Gleichungssystem, wie es ähnlich schon in Abschnitt 2.2.3.3 verwendet wurde. Als wesentliche Ergänzung kommt jedoch jetzt in der Energiebilanz ein Glied dazu, das die Zündenergie berücksichtigt. Es wird weiter angenommen, daß sich die chemische Reaktion durch den Konzentrationsverlauf eines einzigen Stoffes – in diesem Fall die brennbare Komponente – beschreiben läßt.

Das explosible Gasgemisch befindet sich in einem kugelförmigen Gefäß der Abmessung L mit dem Funkenvolumen ("hot spot") im Zentrum. Mit den bereits früher gemachten Vereinfachungen und unter Vernachlässigung von Druckänderungen, was in der Anfangsphase sicher zulässig ist, ergeben sich im Falle von Kugelsymmetrie folgende Bilanzgleichungen:

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + (-\Delta H_R) \cdot r + q \quad (3.3-1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) - r \quad (3.3-2)$$

Dabei stellt q den Energiedichtefluß des Funkens dar, d.i. die während des Zeitintervalls t_0 im Funkenvolumen (als Kugel angenommen) der Abmessung x_0 freiwerdende Zündenergie Q .

Für die Gl.(3.3-1) und (3.3-2) gelten folgende Anfangs- und Randbedingungen

$$\left. \begin{array}{lll} t = 0 : & T = 0 & c = c_0 \\ x = 0 : & \partial T / \partial x = 0 & \partial c / \partial x = 0 \\ x = L : & T = T_0 & \partial c / \partial x = 0 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{für alle } x \\ \text{für alle } t \end{array}$$

Ferner ist für $t > t_0$ und/oder $x > x_0$ der Energiedichtefluß $q = 0$.

Die Reaktionsgeschwindigkeit r für ein stöchiometrisches Methan/Luft-Gemisch wird hier nach Sanematsu [52] durch die Beziehung

$$r = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot c$$

ausgedrückt. c steht dabei für die Methan-Konzentration des Methan/Luft-Gemisches.

Mit den bereits früher eingeführten dimensionslosen Größen¹⁾ (als Bezugsgröße für die Temperatur gilt die Raumtemperatur T_0) und

$$\begin{aligned} 1) \theta &= \frac{E}{RT_0^2} \cdot (T - T_0), \quad \gamma = \frac{c}{c_0}, \quad \epsilon = \frac{RT_0}{E}, \quad \xi = \frac{x}{L} \\ \delta &= \frac{(-\Delta H_R) \cdot E \cdot L^2 \cdot k_0 \cdot c_0 \cdot \exp(-E/RT_0)}{\lambda \cdot R \cdot T_0^2}, \quad B = \frac{(-\Delta H_R) \cdot E \cdot c_0}{\rho \cdot c_p \cdot R \cdot T_0^2} \\ \tau &= \frac{\lambda \cdot t}{\rho \cdot c_p \cdot L^2}, \quad Le = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p \cdot D} \end{aligned}$$

$$\mu = \frac{q \cdot E \cdot L^2}{R \cdot T_0^2 \cdot \lambda} \quad \xi_0 = \frac{x_0}{L} \quad \tau_0 = \frac{\lambda \cdot t_0}{\rho \cdot c_p \cdot L^2}$$

erhält man die Gleichungen in dimensionsloser Form

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \delta \cdot \gamma \cdot \exp[\theta/(1+\epsilon \cdot \theta)] + \mu \quad (3.3-3)$$

$$Le \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial \gamma}{\partial \xi} - Le \cdot \frac{\delta}{B} \cdot \gamma \cdot \exp[\theta/(1+\epsilon \cdot \theta)] \quad (3.3-4)$$

$$\tau = 0 : \quad \theta = 0 \quad \gamma = 1 \quad \text{für alle } \xi$$

$$\left. \begin{array}{ll} \xi = 0 : & \partial \theta / \partial \xi = 0 \quad \partial \gamma / \partial \xi = 0 \\ \xi = 1 : & \theta = 0 \quad \partial \gamma / \partial \xi = 0 \end{array} \right\} \quad \text{für alle } \tau$$

$$\tau > \tau_0 \text{ und/oder } \xi > \xi_0 : \mu = 0$$

3.3.3 Bestimmung der Parameter und Startwerte

Die zur mathematischen Lösung der Gl.(3.3-1) und (3.3-2) für ein Methan/Luft-Gemisch benötigten Werte der Stoffgrößen lassen sich mit den Angaben von Lewis und v.Elbe [2] und Sanematsu [52] ermitteln. Da in den beiden Bilanzgleichungen die Temperaturabhängigkeit von λ , ρ , c_p und D nicht berücksichtigt ist, werden aus den in [52] angegebenen Temperaturfunktionen jeweils Werte für die auf 300 °K festgelegte Anfangstemperatur T_0 bestimmt und als Mittelwerte in die Gleichungen eingesetzt. Auch für die Reaktionswärme ($-\Delta H_R$) wird ein konstanter Wert gewählt.

Alle Parameterwerte für ein stöchiometrisches Methan/Luft-Gemisch sind in Tabelle 3.3-I zusammengestellt:

k_o	$= 10^{12}$	$[\text{sec}^{-1}]$	λ	$= 6,464 \cdot 10^{-5}$	$[\text{cal/cm sec } ^\circ\text{K}]$
E	$= 5,1 \cdot 10^4$	$[\text{cal/mol}]$	ρ	$= 1,12 \cdot 10^{-3}$	$[\text{g/cm}^3]$
$(-\Delta H_R)$	$= 11,987 \cdot 10^3$	$[\text{cal/g}]$	c_p	$= 0,263$	$[\text{cal/g } ^\circ\text{K}]$
R	$= 1,986$	$[\text{cal/mol } ^\circ\text{K}]$	D	$= 0,224$	$[\text{cm}^2/\text{sec}]$
c_o	$= 6,18 \cdot 10^{-5}$	$[\text{g/cm}^3]$	L	$= 1,0$	$[\text{cm}]$

Tabelle 3.3-I Daten für Methan/Luft [2,52]

Aus den Untersuchungen von Jost [48], Fenn [53], sowie Lewis und v.Elbe [54] lassen sich die Werte für den Energiedichte-fluß des Funkens bestimmen. Die Überlegungen von Jost (vgl. Abschnitt 3.2) liefern für die Wärmeenergie Q des Funkens einen Mindestbetrag, der in der Größenordnung von 10^{-3} cal liegt. Die Berechnungen von Lewis und v.Elbe [54] ergeben für ein stöchiometrisches Methan/Luft-Gemisch einen Wert von $0,17 \cdot 10^{-3}$ cal; der von ihnen experimentelle ermittelte Wert liegt bei $0,38 \cdot 10^{-3}$ cal. Die Abmessung des Funkenvolumens beträgt 0,045 cm.

Kennt man die Mindestzündenergie Q und setzt sie proportional zu der Wärmemenge, die benötigt wird, um das Funkenvolumen auf die adiabatische Flammentemperatur T_{ad} zu erwärmen, dann gilt

$$Q = K \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot x_o^3 \cdot \rho \cdot c_p \cdot (T_{ad} - T_o) \quad (3.3-5)$$

Für die Proportionalitätskonstante K wird von Fenn [53] ein Wert von Eins eingesetzt; x_o ist der Radius des Funkenvolumens. Übernimmt man für ρ und c_p die für 300°K geltenden Werte aus Tabelle 3.3-I, dann läßt sich bei vorgegebener Zündenergie Q und $T_{ad} = 2250^\circ\text{K}$ [52] mit Gl.(3.3-5) das Funkenvolumen V_o berechnen. Nimmt man für die Zeit t_o , in der die Funkenenergie

in Form von Wärme freigesetzt wird, den von Jost [48] geschätzten Wert von 10^{-4} sec, dann erhält man auch den Energiedichtefluß q :

$$Q = 10^{-3} \text{ cal:}$$

$$V_0 = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3; \quad x_0 \approx 0,10 \text{ cm}; \quad q = 5,747 \cdot 10^3 \text{ cal/cm}^3 \text{ sec}$$

Die Zündenergie ist dabei so bemessen, daß sie klein ist gegenüber der bei vollständigem Umsatz freiwerdenden Wärmemenge, die bei 3 cal liegt.

Mit diesen Angaben und den Daten aus Tabelle 3.3-I wurden dann die zur Lösung der Gl.(3.4-3) und (3.4-4) benötigten Parameterwerte bestimmt; sie sind in Tabelle 3.3-II zusammengestellt.

$B = 7,176 \cdot 10^2$	$\mu = 2,5368 \cdot 10^7$
$Le = 0,98$	$\xi_0 = 0,1$
$\delta = 2,184 \cdot 10^{-22}$	$\tau_0 = 2,1945 \cdot 10^{-5}$
$\varepsilon = 0,01169$	

Tabelle 3.3-II Parameterwerte der Gl.(3.3-3) und (3.3-4) für ein stöchiometrisches Methan/Luft-Gemisch

Bekanntlich steigt die Mindestzündenergie stark an, wenn man sich hinsichtlich der Zusammensetzung des Methan/Luft-Gemisches der unteren und oberen Zündgrenze nähert (vgl. Abschnitt 4.2.8); für diese wird z.B. von Nabert und Schön [8] ein Wert von 5 bzw. 15 Vol-% Methan angegeben.

An beiden Zündgrenzen geht die Verbrennungsgeschwindigkeit V_F , die proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit r ist [48], gegen Null (vgl. Definition c in Abschnitt 4.1) und durchläuft zwischen den Grenzen ein Maximum. Nimmt man an, daß bei Gemischen mit Methanunterschuß für die Reaktionsgeschwindigkeit

die Form der von Sanematsu [52] aufgestellten Beziehung beibehalten werden kann und sich nur die Geschwindigkeitskonstante ändert, dann läßt sich auf Grund des linearen Zusammenhanges zwischen Verbrennungsgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit schreiben:

$$r = k'_O \cdot \exp(-E/RT) \quad c = \varphi \cdot k_O \cdot \exp(-E/RT) \cdot c \quad (3.3-6)$$

Der Faktor φ ist das Verhältnis der Verbrennungsgeschwindigkeit bei Methanunterschuß zur Verbrennungsgeschwindigkeit bei stöchiometrischer Zusammensetzung. Badami und Egerton [55] ermitteln für das System Methan/Luft an der unteren Zündgrenze für V_F einen Wert von 3,4 cm/sec, während bei stöchiometrischer Zusammensetzung $V_F = 40$ cm/sec ist. Damit ergibt sich an der unteren Zündgrenze: $\varphi = 0,085$ und $k'_O = 8,5 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$. Nimmt man ferner an, daß die physikalisch-chemischen Größen des Gemisches unverändert bleiben (die tatsächliche Änderung ist infolge des hohen Stickstoffanteils gering), dann erhält man mit $c_O = 3,24 \cdot 10^{-5} \text{ g CH}_4/\text{cm}^3$ (untere Zündgrenze) jetzt für die dimensionslosen Größen B und $\delta : B = 3,763 \cdot 10^2$, $\delta = 9,736 \cdot 10^{-24}$.

Für die obere Zündgrenze (Sauerstoff ist im Unterschuß vorhanden) läßt sich eine analoge Betrachtung nicht anstellen, da hier die Beziehung von Sanematsu, die für die Reaktionsgeschwindigkeit nur eine Abhängigkeit von der Methankonzentration – nicht aber von der Sauerstoffkonzentration – beinhaltet, auch näherungsweise nicht mehr zulässig ist. Andere einfache kinetische Ausdrücke, die für die hier gemachten Überlegungen geeignet wären, sind aber aus der Literatur nicht bekannt.

3.4 Mathematische Lösung der Modellgleichungen

3.4.1 Auswahl einer Lösungsmethode

Die Gl.(3.3-3) und (3.3-4) bilden ein System nichtlinearer partieller Differentialgleichungen vom parabolischen Typ mit Randbedingungen zweiter Art. Da das Integrationsgebiet in Zeitrichtung offen ist, spricht man von einem Anfangs-Randwertproblem, oft auch nur von einem Anfangswertproblem.

Eine exakte analytische Lösung der Gleichungen ist nicht möglich, so daß man entweder auf analytische Näherungsmethoden oder auf numerische Verfahren angewiesen ist. Durch die Einsatzmöglichkeit immer größerer und schnellerer Computer gewinnen die numerischen Verfahren, wie z.B. die orthogonale Kollokationsmethode [56,57] oder Differenzenverfahren [58,59,60] und hier z.B. die Crank-Nicolson-Methode [33] zunehmend an Bedeutung.

Da bei einem Explosionsvorgang sowohl die zeitliche als auch die räumliche (im vorliegenden Problem die radiale) Fortpflanzung ausgehend vom Funkenvolumen sehr schnell erfolgt und dabei hohe Temperatur- und Konzentrationsgradienten auftreten, müssen zur numerischen Approximation der Modellgleichungen sehr kleine Integrationsschrittweiten gewählt werden.

Bei den Differenzenverfahren werden die partiellen Ableitungen an N diskreten Punkten (Knotenpunkten) längs der radialen Koordinate ξ durch Differenzenquotienten angenähert; dabei sind die Knotenpunkte im allgemeinen äquidistant verteilt. Durch diese Approximation erhält man ein algebraisches Gleichungssystem mit einer tridiagonalen Koeffizientenmatrix, das mit einer geeigneten Methode gelöst werden kann. Als Ergebnis erhält man die Temperatur- und Konzentrationswerte an den Knotenpunkten für verschiedene Zeiten.

Das Wesen der orthogonalen Kollokationsmethode besteht darin, daß man für die gesuchte Funktion $\theta(\xi, \tau)$ bzw. $\gamma(\xi, \tau)$ einen Produktsummenansatz $\sum a_i(\tau) \cdot p_i(\xi^2)$ mit bekannten Funktionen p_i (orthogonale Polynome) und zunächst noch unbekannten Koeffizienten a_i vorgibt. Von diesem Ansatz wird verlangt, daß die

Randbedingungen erfüllt sind und daß er an bestimmten Knotenpunkten, den sog. Kollokationspunkten (Nullstellen der orthogonalen Polynome) mit der Funktion übereinstimmt. Damit lassen sich die a_i ermitteln. Differenziert man den Ansatz nach ξ und setzt die Ableitungen in die partielle Differentialgleichung ein, dann erhält man für jeden Kollokationspunkt eine gewöhnliche Differentialgleichung mit der Zeit als unabhängige Variable. Dieses Differentialgleichungssystem 1. Ordnung wird z.B. mit einer Runge-Kutta-Methode gelöst.

Sind wie z.B. beim Rohrreaktor die axialen Temperatur- und Konzentrationsprofile nur an wenigen radialen Knotenpunkten (Achse und Wand) von Interesse, dann empfiehlt sich die Kollokationsmethode. Sie benötigt bei vorgegebener Genauigkeit weniger Knotenpunkte in radialer Richtung zur Approximation einer partiellen Differentialgleichung als die Crank-Nicolson-Methode. Der Grund liegt darin, daß die Lösung an jedem Punkt durch alle Kollokationspunkte direkt beeinflußt wird, was auch bei der exakten Lösung der Fall ist. Dagegen liegt bei der Crank-Nicolson-Methode eine direkte Abhängigkeit nur von benachbarten Gitterpunkten vor. Während bei der Crank-Nicolson-Methode der Abbruchfehler bei der Approximation von 2. Ordnung in Bezug auf die radiale Schrittweite $\Delta\xi$ ist, der Fehler also mit N^{-2} abnimmt, ist die Approximation durch die Kollokationsmethode bei gleicher Anzahl an Knotenpunkten von höherer Ordnung.

Bei dem Modell der Funkenzündung muß jedoch eine große Zahl von radialen Profilen berechnet werden. Aber gerade bei den genauen Integrationsverfahren für die gewöhnlichen Differentialgleichungen, die bei der Verwendung der Kollokationsmethode entstehen, ist es wichtig, daß man nicht sehr viele radiale Punkte benötigt, da sonst der Rechenaufwand zu sehr ansteigt. Dazu kommt, daß die durch Matrizenoperationen (Inversion) bestimmten sog. Kollokationskonstanten mit zunehmender Zahl an Kollokationspunkten immer ungenauer werden. Dagegen nimmt bei den Differenzenverfahren der Rechenaufwand mit steigender Knotenpunktzahl lange nicht so schnell zu.

Da durch das Funkenvolumen eine bestimmte Abmessung ξ_0 vorgegeben ist, muß die Integrationssschrittweite $\Delta\xi$ (Abstand zwischen zwei Knotenpunkten) so gewählt werden, daß sie sich dieser Strecke anpassen läßt. Das kann man sehr gut mit der Crank-Nicolson-Methode durch geeignete Wahl der Knotenpunktabstände in radialer und auch in zeitlicher Richtung erreichen. Bei der Kollokationsmethode ist dies jedoch nicht möglich, da hier die Knotenpunkte durch die Nullstellen der orthogonalen Polynome vorgegeben sind, was bedingt, daß ξ_0 nicht mit einem Knotenpunkt zusammenfällt. Ferner erscheint die ungleichmäßige Verteilung der Knotenpunkte bei der Kollokationsmethode (die Nullstellen sind mehr in Richtung auf die Ränder des Integrationsgebietes konzentriert) weniger vorteilhaft als eine äquidistante Verteilung, da die Ausbreitung der Explosion gleichmäßig erfolgt.

Für die weiteren Rechnungen wird deshalb die Crank-Nicolson-Methode eingesetzt; die mathematischen Grundlagen dazu sind im Anhang A.1 zusammengestellt.

3.4.2 Approximation der Gleichungen

Wendet man die im Anhang A.1 näher erläuterte Crank-Nicolson-Methode in ihrer verallgemeinerten Form¹⁾ auf die Gl.(3.3-3) und (3.3-4) mit den angegebenen Anfangs- und Randbedingungen an, dann ergeben sich für die Energie- und die Materialbilanz zunächst zwei nichtlineare algebraische Gleichungssysteme. Das besondere dieser beiden Gleichungssysteme besteht darin, daß sie über das Reaktionsglied miteinander gekoppelt sind, so daß sie simultan gelöst werden müssen. Das Gitterpunktnetz wird so gewählt, daß die Abmessung des Funkenvolumens ξ_0 und die Funkendauer τ_0 ein Vielfaches von $\Delta\xi$ bzw. $\Delta\tau$ betragen.

Kennt man zur Zeit $\tau = j \cdot \Delta\tau$ ($j \geq 0$) an bestimmten Punkten $\xi = i \cdot \Delta\xi$ ($0 \leq i \leq N$) längs der radialen Ortskoordinate die Temperatur- und Konzentrationswerte, dann gilt für die unbekannte Zeit $(j+1) \cdot \Delta\tau$

¹⁾ d.h. die Niveaus j und $(j+1)$ sind verschieden stark gewichtet: $0 \leq w \leq 1$.

$$p_i \cdot \theta_{i+1,j+1} - g_i \cdot \theta_{i,j+1} + u_i \cdot \theta_{i-1,j+1} = e_i \quad (3.4-1)$$

$$p_i \cdot v_{i+1,j+1} - q_i \cdot v_{i,j+1} + u_i \cdot v_{i-1,j+1} = d_i \quad (3.4-2)$$

$$i = 0, 1, \dots, N-1$$

Die rechten Seiten dieser beiden Beziehungen haben folgendes Aussehen:

$$e_i = -a_i \cdot \theta_{i+1,j} + v_i \cdot \theta_{i,j} - f_i \cdot \theta_{i-1,j} - \\ - (\Delta \xi)^2 \cdot \delta \cdot v_{i,j+1/2} \cdot \exp[\theta_{i,j+1/2}/(1 + \epsilon \cdot \theta_{i,j+1/2})] - (\Delta \xi)^2 \cdot \mu$$

$$d_i = -a_i \cdot v_{i+1,j} + h_i \cdot v_{i,j} - f_i \cdot v_{i-1,j} + \\ + (\Delta \xi)^2 \cdot \text{Le} \cdot \frac{\delta}{B} \cdot v_{i,j+1/2} \cdot \exp[\theta_{i,j+1/2}/(1 + \epsilon \cdot \theta_{i,j+1/2})]$$

Dabei muß berücksichtigt werden, daß für $\tau > \tau_0$ und/oder $\xi > \xi_0$ $\mu = 0$ ist.

Diese beiden Gleichungssysteme weisen jeweils eine tridiagonale Koeffizientenmatrix mit den Koeffizienten p_i , g_i , u_i bzw. p_i , q_i , u_i auf. Ihre Werte sind – unter Einarbeitung der Randbedingungen – zusammen mit den Konstanten a_i , v_i , f_i und h_i im Anhang A.2 zusammengestellt.

Während die Crank-Nicolson-Methode bei linearen partiellen Differentialgleichungen uneingeschränkt stabil ist, d.h. die in einem Integrationsschritt eingeführten Rundungsfehler pflanzen sich unabhängig von der Größe der Schrittweiten $\Delta \xi$ und $\Delta \tau$ nicht fort, gilt dies bei gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen nicht. Es ist hier nicht möglich, allgemeine Kriterien für die Rechengenauigkeit und die Stabilität anzugeben. Erst anhand der Lösung lassen sich nähere Angaben darüber machen.

Wendet man für das vorliegende Problem die klassische Crank-Nicolson-Methode ($w = 0,5$) an, dann führen die im Anhang A.1.2 aufgezeigten Linearisierungsmöglichkeiten des nichtlinearen Gliedes im Verlauf der Rechnung zu negativen Konzentrationswerten, was physikalisch nicht von Interesse ist und zudem zu einer mathematischen Instabilität führt. Deshalb wurde folgendes Vorgehen gewählt: Der besondere Umstand, daß die Konzentration im Reaktionsglied in linearer Form vorkommt, läßt sich ausnützen, indem man mit

$$y_{i,j+1/2} = w \cdot y_{i,j+1} + (1-w) \cdot y_{i,j} \quad (3.4-3)$$

das Reaktionsglied der Materialbilanz aufspaltet. Durch Umformung ergibt sich dann für Gl.(3.4-2)

$$p_i \cdot y_{i+1,j+1} - \bar{q}_i \cdot y_{i,j+1} + u_i \cdot y_{i-1,j+1} = \bar{d}_i \quad (3.4-4)$$

$i = 0, 1, \dots, N-1$

Dabei ist

$$\bar{q}_i = q_i + (\Delta\xi)^2 \cdot \text{Le} \cdot \frac{\delta}{B} \cdot w \cdot \exp[\theta_{i,j+1/2}/(1+\epsilon \cdot \theta_{i,j+1/2})]$$

$$\begin{aligned} \bar{d}_i = & -a_i \cdot y_{i+1,j} + h_i \cdot y_{i,j} - f_i \cdot y_{i-1,j} + \\ & + (\Delta\xi)^2 \cdot \text{Le} \cdot \frac{\delta}{B} \cdot (1-w) \cdot y_{i,j} \cdot \exp[\theta_{i,j+1/2}/(1+\epsilon \cdot \theta_{i,j+1/2})] \end{aligned}$$

Eine entsprechende Aufspaltung und Umformung der Energiebilanz ist jedoch infolge der Nichtlinearität nicht möglich, so daß weiter Gl.(3.4-1) gilt, wobei für $y_{i,j+1/2}$ Gl.(3.4-3) eingesetzt wird. Für die Temperaturwerte des gewichteten Punktes $(i,j+1/2)$ in der Energie- und Materialbilanz gilt eine zu Gl.(3.4-3) analoge Beziehung

$$\theta_{i,j+1/2} = w \cdot \theta_{i,j+1} + (1-w) \cdot \theta_{i,j} \quad (3.4-5)$$

Infolge des nichtlinearen Auftretens der Temperatur $\theta_{i,j+1}$ lassen sich die Gleichungssysteme nicht direkt, sondern nur iterativ lösen. Zur Berechnung des Zeitniveaus $j = 1$ werden die erforderlichen Temperaturwerte für den Punkt $(i, 1/2)$ im ersten Iterationsschritt angenommen¹⁾ und in den weiteren Iterationsschritten nach Gl.(3.4-5) korrigiert; damit erhält man anstelle der beiden nichtlinearen algebraischen Gleichungssysteme lineare Systeme, die allerdings immer noch gekoppelt sind. Da die Temperatur- und Konzentrationswerte für das unbekannte Zeitniveau ohnehin iterativ ermittelt werden müssen, löst man jedes Gleichungssystem getrennt und bricht die Berechnung dann ab, wenn nach dem k -ten Iterationsschritt die Bedingungen

$$\max_i \left| \frac{\theta_{i,j+1}^{(k)} - \theta_{i,j+1}^{(k-1)}}{\theta_{i,j+1}^{(k)}} \right| \leq \epsilon_0 \quad \max_i \left| \frac{\gamma_{i,j+1}^{(k)} - \gamma_{i,j+1}^{(k-1)}}{\gamma_{i,j+1}^{(k)}} \right| \leq \epsilon_0$$

(3.4-6)

erfüllt sind. Bei sehr kleinen Konzentrationswerten empfiehlt es sich, nicht den relativen, sondern den absoluten Fehler $\max_i |\gamma_{i,j+1}^{(k)} - \gamma_{i,j+1}^{(k-1)}| \leq \epsilon_0$ als Abbruchkriterium zu verwenden. ϵ_0 ist die vorgegebene Genauigkeit.

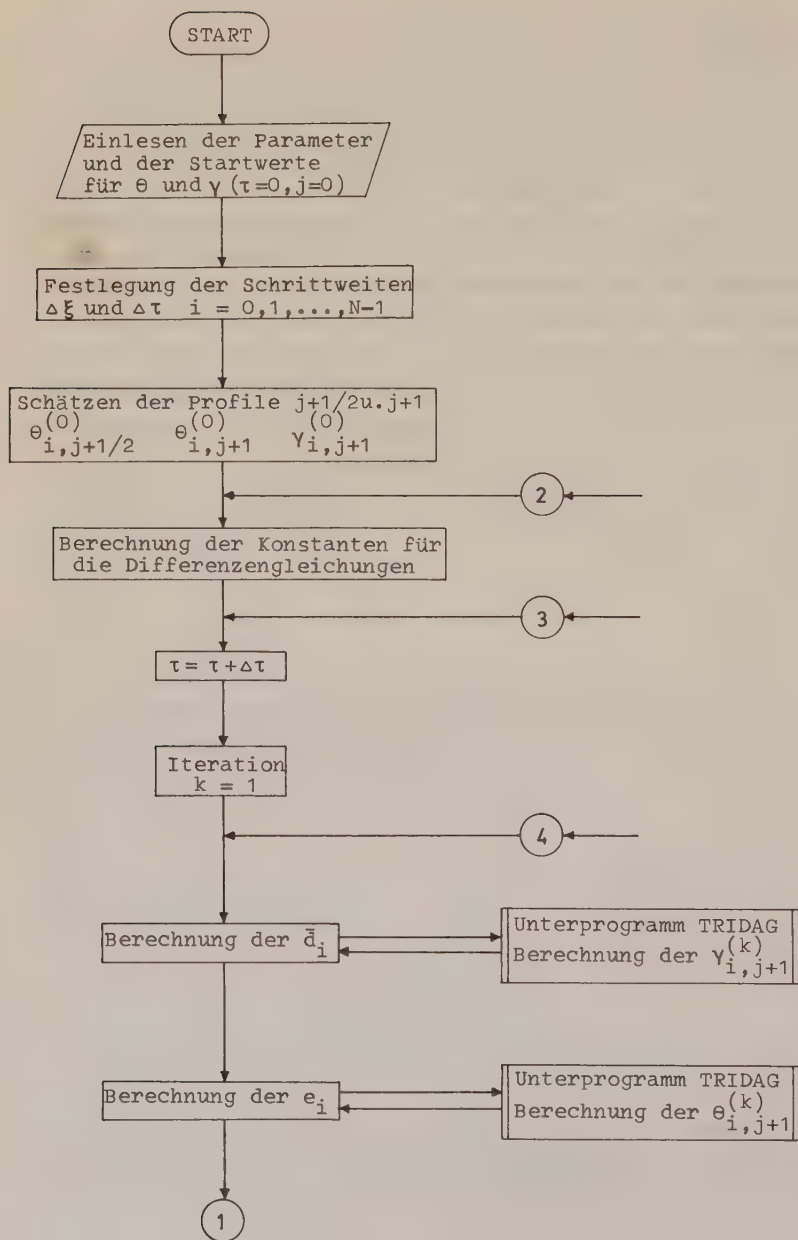
¹⁾Für die weiteren Zeitniveaus erfolgt die Abschätzung jeweils für die erste Iteration durch Extrapolation

3.4.3 Fortran-IV-Rechenprogramm

Zur mathematischen Lösung der beiden partiellen Differentialgleichungen Gl.(3.3-3) und (3.3-4) nach dem im vorigen Abschnitt aufgestellten allgemeinen impliziten Differenzenverfahren wurde ein Fortran-IV-Rechenprogramm erstellt, dessen Ablauf aus Abb. 3.4-I zu ersehen ist.

Erreicht man bei der Berechnung des Zeitniveaus $(j+1)$ die geforderte Genauigkeit ϵ_0 nicht, dann wird die Schrittweite Δt verdoppelt und mit den zuletzt erhaltenen Temperatur- und Konzentrationswerten als verbesserten Schätzwerten ein neues Niveau $(j+1)$ ermittelt.

Die Lösung der linearen algebraischen Gleichungssysteme erfolgt mit Hilfe des Unterprogramms TRIDAG [61]; der Algorithmus dazu ist im Anhang A.1.3 angegeben.



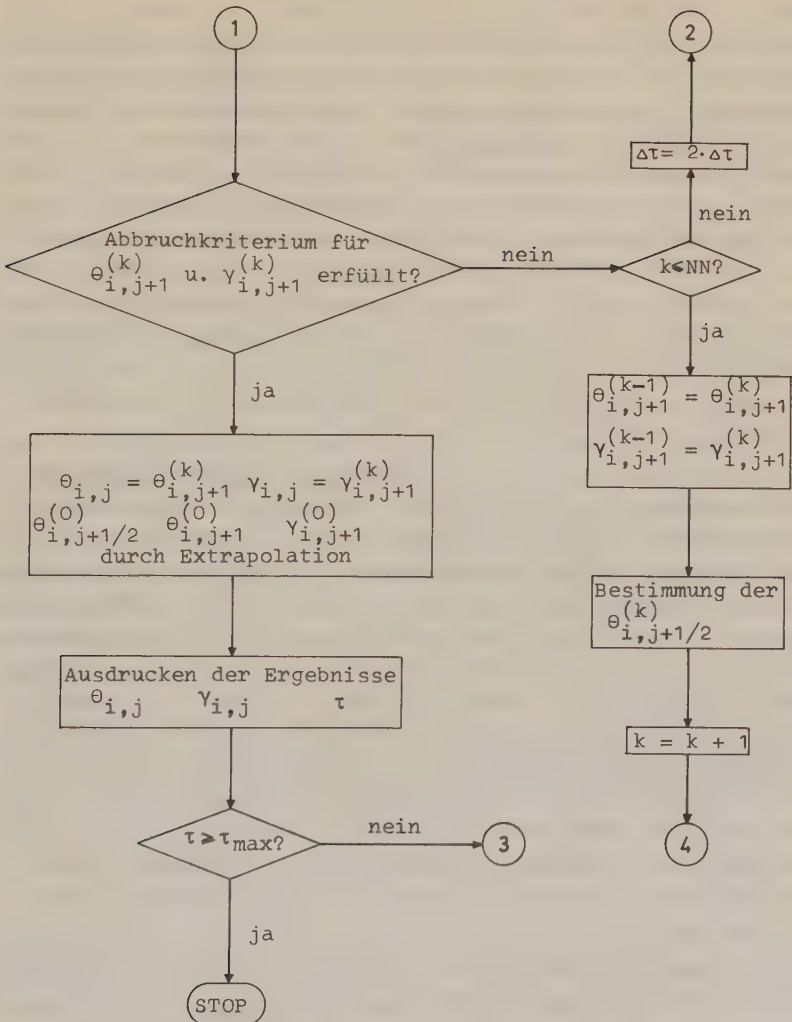


Abb. 3.4-I Ablauf des Rechenprogrammes

3.5 Ergebnisse der numerischen Rechnung

Die Festlegung der Integrationsschrittweiten $\Delta\tau$ und $\Delta\xi$ erfolgte unter dem Gesichtspunkt, daß die Funkendauer τ_0 und die Abmessung ξ_0 des Funkenvolumens ein Vielfaches von $\Delta\tau$ und $\Delta\xi$ betragen. Da die Zündenergie des Funkens so bemessen ist, daß durch sie im Funkenvolumen die Temperatur mindestens bis auf die adiabatische Flammentemperatur von 2250 °K ansteigt, müssen für die numerische Integration sehr kleine Zeitschritte gewählt werden. Für $\Delta\tau$ wurde deshalb ein Wert angenommen, bei dem die Zündenergie innerhalb von 5 Integrationsschritten (in Zeitrichtung) freigesetzt wird, d.h. $\Delta\tau = 0,2 \cdot \tau_0$. Die Approximation in radialer Richtung erfolgte durch 20, 40 und 80 Gitterpunkte; damit ergeben sich $\Delta\xi$ -Werte von 0,05, 0,025 und 0,0125.

Es ist bekannt [59,60], daß bei endlichen Differenzenverfahren mathematische Instabilitäten auftreten können, wenn der Gewichtungsfaktor $w < 0,5$ ist. Solange die Temperatur noch so niedrig ist, daß bei vorgegebenem $\Delta\tau$ der Umsatz und damit auch die Temperaturänderung gering bleiben, wird das Ergebnis nicht durch die Größe des Gewichtungsfaktors beeinflusst (bei geeigneter Wahl der Integrationsschrittweiten $\Delta\tau$ und $\Delta\xi$). Treten jedoch sehr große zeitliche Temperaturgradienten auf, wie es bei Explosionen der Fall ist, dann liefert die Rechnung mit einer endlichen Schrittweite $\Delta\tau$ nur dann eine brauchbare Lösung, wenn das Zeithniveau $j+1$ stärker gewichtet ist als das Niveau j . Für das vorliegende Problem wurde $w = 1$ gesetzt, da bei einer anderen Wahl negative Konzentrationswerte auftreten würden; es wird also mit einem vollständig impliziten Differenzenverfahren gerechnet.

Die Rechnungen wurden sowohl für ein stöchiometrisches Methan/Luft-Gemisch durchgeführt als auch für eine Gemischzusammensetzung, die der unteren Zündgrenze entspricht.

Betrachtet man ein stöchiometrisches Gemisch und benützt für die Rechnung die in Abschnitt 3.3.3 ermittelten Parameterwerte, dann zeigt sich, daß innerhalb des Zeitraumes t_0 (in dem die Zündenergie an das Gasgemisch übertragen wird) die Temperatur

im Funkenvolumen zunächst bis auf etwa 1080°K ($t \approx 4 \cdot 10^{-5}$ sec) ansteigt, ohne daß ein Umsatz stattgefunden hat. Die Temperatur nimmt im Funkenvolumen weiter zu und erreicht – bei gleichzeitigem vollständigen Umsatz – nach Erlöschen der Zündquelle ($t = 10^{-4}$ sec) im Mittelpunkt ihren maximalen Wert von etwa 4700°K . Gegenüber der eigentlichen "hot spot"-Wärmeexplosion, bei deren Behandlung eine Materialbilanz nicht berücksichtigt wurde (vgl. Abschnitt 2.4), ist der Temperaturunterschied zwischen dem in der Anfangsphase noch nicht erwärmten Gebiet und dem heißen Kern wesentlich größer¹⁾.

Die das Funkenvolumen umgebenden Gasschichten der Abmessung $\Delta \xi$ werden nacheinander durch Wärmeleitung aktiviert und die Reaktion setzt an den einzelnen Punkten jeweils dann ein, wenn die Temperatur mindestens 1300°K ($\theta = 285$) erreicht hat; anschließend nimmt sie sehr schnell weiter zu. Als Ergebnis der numerischen Rechnung ergibt sich ein zeitlicher Temperaturverlauf für einen Punkt außerhalb des Funkenvolumens, wie er in Abb. 3.5-I für $\xi = 0,25$ aufgezeichnet ist. Ähnlich wie bei dem Modell von Tyler und Wesley [30] treten auch hier im unteren Teil des Kurvenzuges zwei Wendepunkte auf (vgl. Abschnitt 2.2.3.2).

Bereits nach $0,045$ sec ist die Reaktion im Versuchsgefäß vollständig abgelaufen; das entspricht einer Ausbreitungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront von 22 cm/sec (allein durch Wärmeleitung bedingt).

¹⁾ Bei dem Beispiel in Abschnitt 2.4.3 betrug die Temperatur im "hot spot" 1000°K .

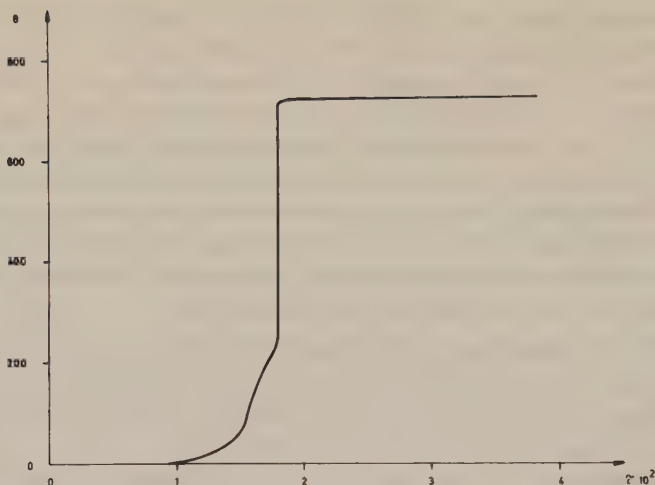


Abb. 3.5-I Zeitlicher Temperaturverlauf bei der Funkenzündung eines stöchiometrischen Methan/Luft-Gemisches ($\xi=0,25$)

Nach den Untersuchungen von Jost [48] und Lewis und v.Elbe [54] stellt eine Zündenergie in der Größenordnung von 10^{-3} cal eine untere Grenze dar, um in einem stöchiometrischen Methan/Luft-Gemisch eine Explosion einzuleiten. Wird dieser Wert unterschritten, dann erfolgt keine Explosion (vgl. Abb. 4.2-I).

Bei der Rechnung mit einer Zündenergie Q von $0,355 \cdot 10^{-3}$ cal ergab sich, daß eine Reaktion nur innerhalb des Funkenvolumens stattfindet. Außerhalb erfolgt eine geringfügige Temperaturerhöhung durch die Wärmeableitung von freigewordener Zündenergie und Reaktionswärme aus dem Funkenvolumen.

Mit zunehmender Annäherung an die Zündgrenzen wird die Bedingung für die Ausbreitung der durch die Zündquelle eingeleiteten Reaktion immer ungünstiger; deshalb muß der Umfang der primären Reaktion, d.h. die Zündenergie vergrößert werden. Es wurde gefunden, daß im vorliegenden Beispiel an der unteren Zündgrenze des Methan/Luft-Gemisches eine Zündenergie von 0,1 cal erforderlich ist, damit sich die Verbrennungsreaktion

durch das gesamte Gemisch ausbreitet. Dieser Sachverhalt ist schematisch auch in Abb. 4.2-I für das System Wasserstoff/Luft dargestellt.

3.6 Diskussion

Bekanntlich ist die Approximation partieller Differentialgleichungen durch endliche Differenzenverfahren umso besser, je kleiner die gewählten Schrittweiten sind. Bedingt durch die Rechengenauigkeit des Digitalrechners läßt sich die Verkleinerung der Schrittweiten jedoch nicht unbeschränkt fortsetzen. Vergleicht man bei vorgegebenem Funkenradius die mit 20, 40 und 80 Gitterpunkten erhaltenen Ergebnisse, dann läßt sich nur eine qualitative Übereinstimmung feststellen. Der Hauptgrund dafür sind die steilen zeitlichen und örtlichen Temperaturgradienten, die sich auch bei noch so kleinen Schrittweiten nur ungenügend approximieren lassen. Außerdem können Konzentrationswerte auftreten, die so klein sind, daß sie im Digitalrechner nicht mehr zu verarbeiten sind.

Während die konvektiven Transportglieder bei der Einleitung einer Explosionsreaktion im Funkenvolumen noch keine Rolle spielen, gewinnen sie im weiteren Verlauf der Reaktion zunehmend an Bedeutung. Ferner bewirkt die durch steigende Temperatur und durch Molzahländerung hervorgerufene Druckzunahme, daß keine isobaren Verhältnisse herrschen. Es müßte also auch die Impulsbilanz berücksichtigt werden, die dann mit den anderen Bilanzbeziehungen gekoppelt ist. Außerdem ist bei Flammenreaktionen die Wärmestrahlung von besonderer Bedeutung und auch die Kinetik der Reaktion ist sehr komplex.

Zur vollständigen Beschreibung der in einem homogenen Gasgemisch durch eine Zündquelle ausgelösten Explosionsreaktion benötigt man also die folgenden Bilanzgleichungen:

- a) Materialbilanz für jede an der Reaktion teilnehmende Komponente
- b) Energiebilanz
- c) Impulsbilanz

sowie die Zustandsgleichung (ideales Gasgesetz) und Informationen über die chemische Kinetik.

Eine mathematische Lösung der Bilanzbeziehungen in ihrer allgemeinen Form erweist sich aus verschiedenen Gründen als unmöglich. Da wegen der geringen Kenntnis der benötigten Daten – so sind z.B. die Stoffgrößen von Temperatur, Druck und Zusammensetzung abhängig – und wegen der großen mathematischen Schwierigkeiten, ist man gezwungen vereinfachende Annahmen zu treffen, damit eine rechnerische Lösung des Problems möglich ist.

Das in dieser Arbeit abgeleitete vereinfachte Modell versucht das Problem der Funkenzündung unter dem Gesichtspunkt einer Wärmeexplosion zu behandeln, wobei chemische Reaktion und molekularer Stoff- und Energietransport miteinander gekoppelt sind; die Reaktionskinetik wird in Form einer Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in die Gleichungen eingeführt.

Dieser Modellansatz stellt einen ersten Versuch dar, die Grundlagen für eine rechnerische Behandlung des Problems zu liefern. Das Ergebnis der Rechnung kann nur qualitativ den experimentellen Befund wiedergeben; eine quantitative Vorhersage der Zündgrenzen ist jedoch nicht möglich.

Weitere Einflußgrößen, die bei der rechnerischen und auch experimentellen Behandlung der Funkenzündung berücksichtigt werden müssen, ergeben sich – wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird – durch die Art der experimentellen Versuchsdurchführung.

4. Experimentelle Bestimmung der Zündgrenzen

4.1 Kriterien für die Zündgrenzen

Bei der experimentellen Bestimmung der Zündgrenzen muß zunächst die Frage beantwortet werden, welche äußeren Kennzeichen eine Explosion charakterisieren. Gasgemische werden als explosibel bezeichnet, wenn sich in ihnen eine von einer Zündquelle aus initiierte Flamme unbeschränkt ausbreitet, ohne daß die ursprüngliche Wärmequelle, welche die Entzündung des Gasgemisches bewirkt hat, noch weiter vorhanden ist. Das für den Übergang von der selbständigen zur nichtselbständigen Flammenfortpflanzung gewählte Kriterium bringt es mit sich, daß bei einem bestimmten Ausgangszustand des Gasgemisches für die Zündgrenzen voneinander abweichende Werte erhalten werden. Im allgemeinen werden die folgenden Kriterien zur Definition der Zündgrenzen herangezogen:

a) Gemessen wird der durch die Explosion in einem Gefäß hervorgerufene Druckanstieg.

Die Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) sieht einen Druckanstieg > 200 Torr als Explosion an [11,62]. Obwohl in einem Gasgemisch mit einer Zusammensetzung in unmittelbarer Nähe der Zündgrenze die Reaktion nicht das gesamte Gasgemisch erfaßt, muß sie als gefährlich bezeichnet werden, da Fenster und Türen im Falle einer Raumexplosion dem genannten Überdruck nicht mehr standhalten können.

b) Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) stellt durch thermo-elektrische Temperaturmessung fest, ob sich von der Zündquelle eine Flamme ablöst und über eine definierte Strecke fortpflanzt [12]. Die Meßstelle befindet sich dabei 15 mm oberhalb der Zündquelle. Erfolgt nach der Zündung keine Flammenbildung, so tritt nach Angaben der PTB nur eine geringe Temperaturerhöhung auf (maximal 6°C), während das Thermoelement von einer Flammenfront oder von einzelnen Flammen wesentlich stärker erwärmt wird.

- c) Man ermittelt die bei der Explosion gemessene normale Verbrennungsgeschwindigkeit¹⁾ in Abhängigkeit von der Konzentration des brennbaren Gases und extrapoliert die Verbrennungsgeschwindigkeit gegen den Wert Null [12,14]. Dieses Kriterium kann aber mit erheblichen Fehlern verbunden sein, da die Gesetzmäßigkeiten der Verbrennungsgeschwindigkeit in Grenzgemischen nicht bekannt sind.
- d) Nach dem Kriterium des Bureau of Mines [9,10], wird visuell oder durch Temperaturmessung beobachtet, ob sich von der Zündquelle aus eine Flamme durch das gesamte Gemisch, das sich in einem senkrecht stehenden zylindrischen Gefäß befindet, fortpflanzt. Teilverbrennungen werden so nicht immer erfaßt, da die Flamme im Rohr erlöschen kann.

Wie schon eingangs erwähnt, können sich aufgrund der angeführten Kriterien unterschiedliche Werte für die Zündgrenzen ergeben. Ein direkter Vergleich für einzelne Gasgemische ist leider nicht möglich, da neben dem benützten Kriterium auch noch verschiedene andere Einflußgrößen von Wichtigkeit sind, die bei den einzelnen Untersuchungen nicht identisch sind.

4.2 Einflußgrößen auf die Zündgrenzen

Bei sicherheitstechnischen Betrachtungen wird oft die Tatsache vernachlässigt, daß die in den einschlägigen Tabellenwerken zusammengestellten Werte für die Zündgrenzen nicht ohne weiteres übernommen werden können, da verschiedene Einflußgrößen zusätzlich von Bedeutung sind, auf die meist nicht eingegangen wird, so daß es vor allem bei höheren Temperaturen und Drücken zu einer Unterbewertung der Gefahr kommen kann [63]. Deshalb sollen hier die wichtigsten Einflußgrößen näher behandelt werden.

¹⁾ Als normale Verbrennungsgeschwindigkeit bezeichnet man die Geschwindigkeit, mit der sich die Reaktionszone - bezogen auf das unmittelbar vor der Flammenfront befindliche, noch unverbrannte Gemisch - bewegt [12].

4.2.1 Primärtemperatur

Während geringe Schwankungen der Raumtemperatur keinen nennenswerten Einfluß auf die Zündgrenzen haben [63], bewirkt eine zunehmende Primärtemperatur des Gasgemisches, d.i. die Temperatur, die das Gasgemisch vor der Zündung aufweist, eine erhöhte Reaktionsfähigkeit; damit verbunden ist eine Verschiebung der unteren Zündgrenze zu brennstoffärmeren, bzw. der oberen Zündgrenze zu brennstoffreicheren Gemischen. Der Einfluß der Primärtemperatur T auf die untere Zündgrenze ist im allgemeinen geringer als auf die obere Grenze. Für Paraffine ($C_1 - C_{10}$) gilt als Näherung, daß in Luft die Abnahme der unteren Zündgrenze pro 100 °C Temperaturanstieg etwa 8 % des Wertes der unteren Zündgrenze Z_u (Vol-%) bei Raumtemperatur beträgt [9,10,64,65].

Zabetakis [10] gibt für die Abschätzung der Temperaturabhängigkeit von Z_u und Z_o folgende lineare Beziehung an:

$$Z_u(T) = Z_u(25\text{ °C}) \cdot (1 - 0,000721 \cdot (T - 25\text{ °C})) \quad (4.2-1)$$

$$Z_o(T) = Z_o(25\text{ °C}) \cdot (1 + 0,000721 \cdot (T - 25\text{ °C})) \quad (4.2-2)$$

Bei Kohlenwasserstoffen tritt an der oberen Zündgrenze bei einer Erhöhung der Primärtemperatur das Phänomen der sog. kalten Flammen auf (vgl. Abschnitt 2.1.3), eine unter Bildung leuchtender Flammenfronten ablaufende Verbrennung (Selbstentzündung), mit einer gegenüber der eigentlichen Explosion wesentlich geringeren Temperatur- und Druckerhöhung. Berücksichtigt man das Gebiet der kalten Flammen, dann ist die Verschiebung der oberen Zündgrenze in Richtung kohlenwasserstoffreicherer Gemische mit wachsender Temperatur wesentlich größer.

Beobachtungen, nach denen sich der Zündbereich mit steigender Primärtemperatur einengt, (z.B. Kohlenmonoxid/Luft), führt v.Kwiatkowski [66] darauf zurück, daß vor der Zündung eine teilweise Umsetzung des Gasgemisches die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches ändert und damit das Ergebnis verfälscht wird.

4.2.2 Primärdruck

Es zeigt sich, daß klimatisch bedingte Schwankungen des Atmosphärendruckes keinen meßtechnisch erfaßbaren Einfluß auf die Zündgrenzen aufweisen [63]. Im Unterdruckbereich verengt sich dagegen nach Angaben von Coward und Jones [9] der Zündbereich zwischen den Zündgrenzen mit abnehmendem Druck, bis beide Grenzen zusammenfallen. Unterhalb eines bestimmten Grenzdruckes, der von der Größe des Versuchsgefäßes abhängt, ist eine Explosion überhaupt nicht mehr möglich. Infolge der größeren freien Weglänge der Reaktionspartner wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem Druck kleiner. Deshalb muß zur Aufrechterhaltung des Wärmegleichgewichtes an den Zündgrenzen der Anteil des Brennstoffes bzw. der sauerstoffhaltigen Komponente erhöht werden, was zu einer Einengung des Zündbereiches führt.

Mit steigendem Primärdruck ergibt sich im allgemeinen wegen der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit eine Vergrößerung des Zündbereiches, wobei die obere Zündgrenze stärker verschoben wird als die untere [9,67,68]. So stellt z.B. Nemeth [69] bei der Untersuchung des Druckeinflusses (1 bis 10 at) auf die obere Zündgrenze von Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffen ($C_1 - C_4$) im Gemisch mit Sauerstoff fest, daß der Wert der oberen Grenze Z_o [Vol-%] mit zunehmendem Druck p [at] monoton steigt und sich der Zusammenhang durch eine Potenzfunktion der Form

$$Z_o = a \cdot (p - b)^c \quad (4.2-3)$$

darstellen läßt; a , b und c sind für den jeweiligen Kohlenwasserstoff empirisch bestimmte Konstanten.

Die Messungen von Hashiguchi et al. [70]¹⁾ für das System Äthylen/Sauerstoff/Stickstoff bei Raumtemperatur und Drücken bis zu 50 kg/cm² abs. zeigen das in Tabelle 4.2-I angegebene Bild (für verschiedene Drücke liegen keine Angaben vor).

Druck [kg/cm ² abs]	Äthylen/Luft		Äthylen/Sauerstoff	
	Z _u [Vol-% C ₂ H ₄]	Z _O	Z _u [Vol-% C ₂ H ₄]	Z _O
1		26,25	2,55	80,25
2	3,15	33,75	2,80	
5	3,45	43,90	3,10	87,55
10	3,45	53,60	3,25	89,85
20	3,35	62,25	3,00	92,05
30		66,80	2,95	92,75
40	3,15	67,55		92,50
50	3,15		2,95	92,70

Tabelle 4.2-I Druckabhängigkeit der Zündgrenzen der Systeme Äthylen/Luft und Äthylen/Sauerstoff [70]

Auffallend ist, daß sich die untere Zündgrenze zunächst zu äthylenreicheren Gemischen hin verschiebt und später wieder abnimmt. Manche Stoffe zeigen mit wachsendem Primärdruck zunächst eine Verengung und dann eine Erweiterung des Zündbereiches [71]. Es wird vermutet, daß dieses Verhalten durch physikalische und chemische Faktoren bedingt ist, die in entgegengesetzter Richtung wirken.

¹⁾ Obwohl in dem Artikel durchwegs der Begriff Detonationsgrenzen verwendet wird, handelt es sich in Wirklichkeit um Zündgrenzen.

4.2.3 Verdünnung durch inerte Stoffe

Versuche mit wasserfreien Gasgemischen ergeben [9], daß diese äußerst schwierig zu entzünden sind; wahrscheinlich besitzen Spuren von Wasser einen katalytischen Einfluß. Dagegen findet man, daß sich die untere Zündgrenze z.B. beim System Methan/wasserdampfgesättigte Luft gegenüber dem System Methan/Luft (mit einem Wasserdampfgehalt unter 0,1 mbar) praktisch nicht ändert, während die obere Grenze von 14,02 auf 13,54 Vol-% abnimmt [9]. Ein ähnlicher Effekt ergibt sich, wenn man dem Oxidationsmittel Stickstoff oder Kohlendioxid als inerte Komponente zusetzt; dann rücken mit zunehmendem Anteil dieser Komponente die Zündgrenzen immer enger zusammen, bis sie sich bei einem bestimmten Sauerstoff/Inertgas-Verhältnis treffen (Punkt A in Abb. 1.2-I). Bei einem noch kleineren Verhältnis ist ein Brennstoff/Sauerstoff/Inertgas-Gemisch unabhängig vom Brennstoff-Gehalt nicht mehr explosibel.

Man stellt weiter fest, daß mit zunehmendem Ersatz des Sauerstoffes durch Stickstoff der Wert der unteren Zündgrenze nur unwesentlich beeinflusst wird, da hier der Sauerstoff gegenüber dem Brennstoff im Überschuß vorhanden ist und Sauerstoff und Stickstoff nahezu gleiche kalorische Eigenschaften haben.

An der oberen Zündgrenze (Sauerstoffmangel) wird dagegen durch steigenden Stickstoffgehalt die Grenze zu kleineren Brennstoffkonzentrationen hin verschoben. Es handelt sich dabei um einen Verdünnungseffekt, derart, daß durch die inerte Komponente die Flammentemperatur erniedrigt wird und damit die an das Frischgas übertragene Wärme kleiner ist. Bedingt durch die unterschiedlichen spezifischen Wärmen nimmt der Inertisierungseffekt in der Reihenfolge $\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{O}_D > \text{N}_2 > \text{He} > \text{Ar}$ ab. Allerdings ist in engen Röhren der Einfluß von Helium in dieser Reihe aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit am größten [9].

Ferner wird auch durch die Zugabe relativ kleiner Mengen anderer Stoffe (z.B. Halogenabkömmlinge des Methans) zu explosiblen Gemischen der Reaktionsablauf so beeinflusst, daß der Zündbereich eingeengt wird und schließlich keine Explosion mehr möglich ist [14]. Die bei der Reaktion entstehenden Radikale

reagieren z.B. mit den Zusatzstoffen unter Bildung inaktiver Radikale, d.h. die Kette bricht ab und die Reaktion wird verlangsamt.

4.2.4 Strömungsgeschwindigkeit

Über strömende explosible Gasgemische liegen sehr wenige Untersuchungen vor. Palmer und Tonkin [72] ermitteln die Zündgrenzen von Propan/Luft unter laminaren und turbulenten Strömungsverhältnissen in einem horizontal liegenden Zylinder und stellen fest, daß sich beide Grenzen bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 cm/sec zunächst erweitern, daß aber bei höheren Geschwindigkeiten wieder eine Einengung auftritt. Auch die Untersuchungen von Coward und Jones [9] bestätigen diese Beobachtung für die untere Zündgrenze von Methan in Luft.

4.2.5 Geometrie und Größe des Versuchsgefäßes

Pflanzt sich eine Flamme innerhalb eines geschlossenen Rohres fort, dann wird Wärme sowohl an das unverbrannte Frischgas als auch an die kälteren Gefäßwände abgegeben. Da in Gemischen mit einer Zusammensetzung, die den Zündgrenzen entsprechen, die vorhandene Energie gerade für eine Ausbreitung der Flamme ausreicht, wird jede Störung des Wärmegleichgewichtes die Zündgrenzen beeinflussen. So haben experimentelle Untersuchungen ergeben, daß sich der Zündbereich mit wachsendem Innendurchmesser eines zylindrischen Versuchsgefäßes ausweitete und erst ab einem Durchmesser von 5 cm der Einfluß der Wärmeabgabe an die Gefäßwände praktisch vernachlässigt werden kann. Vielfach werden deshalb zur Zündgrenzenbestimmung Rohre mit einem Innendurchmesser von 5 cm und einer Länge von mindestens 1 m verwendet [3,9,11]. Die Ergebnisse sind nahezu identisch mit Resultaten, die man in noch größeren Gefäßen erhält.

Die Verwendung eines Rohres als Versuchsgefäß hat den Vorteil, daß die Flammenausbreitung leicht festzustellen ist. Bei einem geschlossenen Rohr bewirkt der entstehende Druckanstieg eine physikalische Veränderung des Systems, da in den noch nicht

verbrannten Gasschichten der Primärdruck erhöht wird; nur bei einem beidseitig offenen Rohr erreicht man, daß wenigstens zu Beginn der Explosion die Druckerhöhung durch die expandierenden Gase nur wenige Zehntel mbar beträgt [66].

Außer langgestreckten Rohren werden auch kürzere zylindrische Gefäße mit anderen Abmessungen verwendet [66,68,70,73,74]. Während der Durchmesser jeweils über den als Grenzwert angegebenen 5 cm liegt, schwankt die Länge zwischen 11 und 30 cm. Bei neueren Untersuchungen [75] ist die Höhe des Versuchsgefäßes gleich dem Durchmesser ($H/D = 1$).

Die Versuchsmessungen der Bundesanstalt für Materialprüfung [11] werden in einem Gefäß von angenäherter Kugelgestalt ($D = 20$ cm, $V = 5,34$ l) durchgeführt. Hier sind die Wärmeverluste während des Vorganges gering, da die heißen Verbrennungsprodukte erst am Ende der Reaktion mit der Wand in Berührung kommen. Die dort [11] verglichenen Werte für das System Wasserstoff/Luft zeigen, daß sich die Ergebnisse praktisch nicht unterscheiden, wenn ein Rohr von 7,5 cm $\varnothing$ (Zündung am unteren Ende) oder ein kugelförmiges Gefäß (Zündung in der Mitte) benutzt wird. Für andere Brenngase dürften die Verhältnisse nicht ungünstiger liegen, da Wasserstoff eine vergleichsweise gute Wärmeleitfähigkeit besitzt. Man kann also annehmen, daß bei einem rohrförmigen Versuchsgefäß mit dem erwähnten Durchmesser reaktionshemmende Störungen durch Wärmeableitung über die Wand sich praktisch nicht auf die Versuchsergebnisse auswirken.

4.2.6 Richtung der Flammenausbreitung

Bei Verwendung eines zylindrischen Versuchsgefäßes sind die Lage des Rohres und die Anordnung der Zündquelle von Bedeutung. Im senkrechten Rohr ermittelt man bei Zündung am unteren Ende einen weiteren Zündbereich als bei Zündung am oberen Ende, da im ersten Fall der Auftrieb der heißen Verbrennungsprodukte die Flammenausbreitung unterstützt. Penner und Mullins [3] zeigen dies am Beispiel von Methan/Luft, ohne daß jedoch Angaben über die Meßgenauigkeit gemacht werden (vgl. Tabelle 4.2-II).

Rohrdurchmesser [cm]	Richtung der Flammenfort- pflanzung	Zündgrenzen [Vol-% CH ₄]
7,5	aufwärts	5,35 - 14,85
7,5	horizontal	5,40 - 13,95
7,5	abwärts	5,95 - 13,35
5,0	aufwärts	5,40 - 14,25
5,0	horizontal	5,65 - 13,95
5,0	abwärts	6,12 - 13,25
2,5	aufwärts	5,80 - 13,20
2,5	horizontal	6,20 - 12,90
2,5	abwärts	6,30 - 12,80

Tabelle 4.2-II Einfluß von Rohrdurchmesser und Rohrlage auf die Zündgrenzen von Methan/Luft [3]

Für kugelförmige und zylindrische ($H/D = 1$) Versuchsgefäße ist die Lage der Zündquelle in der Gefäßmitte am günstigsten, da sich vom Mittelpunkt aus die Flamme nach allen Richtungen zunächst ungestört ausbreiten kann.

4.2.7 Zündquelle

Ein besonderes Merkmal der bei der Zündgrenzenbestimmung verwendeten Zündquelle besteht darin, daß nur kurzzeitig eine bestimmte Energiemenge zur Verfügung steht.

Eine sehr einfache Zündquelle ist eine offene Flamme [9,76], die jedoch den Nachteil hat, daß durch sie die Gemischzusammensetzung verändert wird. Andere Zündquellen sind elektrisch erhitze Drähte mit einer konstanten Temperatur [77,78], sowie durchschmelzende Drähte [68,70,72,79]. Da der Draht explosionsartig durchschmilzt, werden glühende Drahtteilchen durch das Gasmisch geschleudert, so daß die Zündung nicht in einem Punkt, sondern an mehreren Stellen erfolgt.

Bei der allgemein gebräuchlichen Funkenzündung läßt man einen Funken zwischen zwei Metall-Elektroden¹⁾ überspringen, wobei die Aufladung entweder induktiv [9,12,69] oder kapazitiv [2, 11,80,81,82] erfolgt. Dalmai [83], sowie Laffitte und Delbourgo [84] weisen darauf hin, daß sich der Zündbereich erweitert, wenn anstelle eines einzigen Funkens mehrere aufeinanderfolgende Funken zur Zündung verwendet werden. Die Gemischzusammensetzung ändert sich zwischen den Elektroden durch Diffusion der Komponente, die im Unterschuß vorliegt, derart, daß nach mehrmaligem Funkenüberschlag das ursprünglich nicht explosible Gemisch entzündet wird und sich die Flamme mit einem gegenüber dem zylindrischen Versuchsgefäß verkleinerten Querschnitt ausbreitet. So wird z.B. von Gehm und Schön [12] eine Funkenserie von 20 Einzelfunken als eine Zündung zusammengefaßt, wobei die Zünddauer etwa 0,2 sec beträgt.

4.2.8 Zündenergie

Obwohl Lewis und v.Elbe [2,85] feststellen, daß die Energie der Zündquelle einen Einfluß auf die Lage der Zündgrenzen besitzt, wird von den meisten Autoren keine Angabe über die eingesetzte Zündenergie gemacht. Ist sie kleiner als ein bestimmter Wert (Mindestzündenergie), dann erfolgt keine Entzündung des explosiblen Gemisches. Nahezu stöchiometrische Gemische (Primärzustand: Raumtemperatur, Atmosphärendruck, ruhendes Gemisch) haben die kleinste Mindestzündenergie; sie liegt in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4} J. Benutzt man Gemische, die näher an den Zündgrenzen liegen, dann steigt die erforderliche Zündenergie stark an und ist an den Grenzen um einige Zehnerpotenzen größer als die Mindestzündenergie des stöchiometrischen Gemisches. Schematisch ist dieser Zusammenhang in Abb. 4.2-I für das System Wasserstoff/Luft aufgezeichnet [86].

¹⁾ Als Material wird überwiegend Wolfram verwendet, da es gegenüber Silber, Kupfer oder Platin am wenigsten verzündet.

Für das System Methan/Luft liegt z.B. die an den Zündgrenzen benötigte Energie bei etwa 0,1 J [2]. Eine weitere Steigerung der Zündenergie verbreitert den Zündbereich nicht mehr. Neuere Untersuchungen [87] für das System Methan/Luft lassen jedoch vermuten, daß auch bei Zündenergien von mehr als 0,1 J zumindest an der oberen Zündgrenze noch eine Abhängigkeit von der Zündenergie besteht.

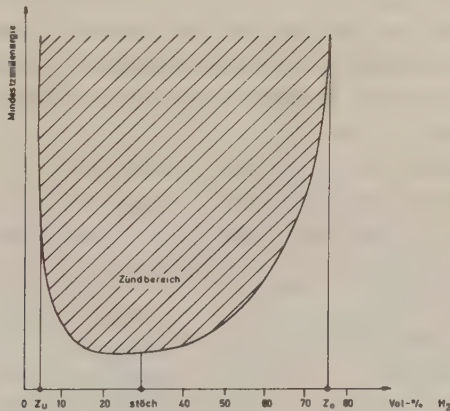


Abb. 4.2-I Abhängigkeit der Mindestzündenergie von der Gemischzusammensetzung für das System Wasserstoff/Luft [86]

Bei der kapazitiven Entladung erfolgt die Zündung durch einen Lichtbogen, der sich beim Entladen (Entladungszeit etwa 10^{-6} sec [81,88] eines oder mehrerer parallel geschalteter Kondensatoren zwischen zwei Elektroden ausbildet. Die im Kondensator gespeicherte Energie E_k ¹⁾ wird dabei nicht vollständig im Funken umgesetzt. Ein Teil geht in den Zuleitungen durch ohmsche und induktive Verluste verloren; weitere Energieverluste treten in der Funkenstrecke in Form von Strahlung und Wärmeleitung auf. Die Zusammenhänge lassen sich quantitativ kaum beschreiben, doch Roth et al. [80] stellen fest, daß unmittel-

¹⁾ $E_k = 0,5 \cdot C \cdot U^2$ C = Kapazität, U = Spannung

bar (eine zeitliche Angabe fehlt leider) nach dem Funkenüberschlag noch 95 % der Funkenenergie im Gas in Form von Wärme enthalten sind. Durch eine geeignete experimentelle Anordnung lassen sich aber die Energieverluste stark reduzieren, so daß sich die zur Verfügung stehende Energiemenge mit guter Genauigkeit angeben läßt. Das erreichen Dittmar et al. [11] dadurch, daß sie einen Hochspannungs-Induktionsfunken benutzen, der die Atmosphäre zwischen den Elektroden ionisiert und damit die Kondensatorenentladung einleitet; von anderen Autoren [88,89] wird empfohlen, die Funkenstrecke kurzzeitig mit ultravioletem Licht zu bestrahlen, um eine konstante Durchschlagspannung zu erhalten.

Von Hashiguchi et al. [70] wird angegeben, daß zum Durchschmelzen eines Platindrahtes von 2 cm Länge und 0,03 cm Durchmesser 20 J benötigt werden, bei einer Durchschmelzdauer von 0,07 sec.

In der Umgebung der Zündquelle wird man mit einer hinreichend hohen Energie immer eine mehr oder weniger vollständige Umsetzung erzwingen können. Folglich sollte die Zündenergie klein sein gegenüber der freiwerdenden Reaktionswärme, was dadurch zu erreichen ist, daß man die Versuche in einem genügend großen Versuchsgefäß durchführt; man betrachtet dann nur die Fälle als Explosion, bei denen sich die Flamme durch das Gefäß fortpflanzt [1].

Es zeigt sich auch, daß die Mindestzündenergie vom Elektrodenabstand abhängig ist. Sie steigt stark an, wenn ein bestimmter Abstand, der bei 2 mm liegt, unterschritten wird [2]. Durch den Funken wird in einem kleinen Volumenelement eine sehr hohe Temperatur erzeugt; je kleiner der Elektrodenabstand ist, desto mehr Wärme wird an die Elektroden abgegeben und damit dem Gasgemisch entzogen. Da die Elektroden als Wärmesenke wirken, beeinflusst auch die Elektrodenform die Mindestzündenergie. Oberhalb des kritischen Abstandes von 2 mm ist jedoch die Abhängigkeit von Elektrodenabstand und -form vernachlässigbar.

Mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches steigt die Mindestzündenergie ebenfalls stark an [3,14], da das vorbeiströmende Gasgemisch Wärmeenergie von der Zündquelle abführt und deren Temperatur entsprechend schneller abfällt.

4.3 Beschreibung der Versuchsanordnung

4.3.1 Versuchsgefäß mit Funkenstrecke

Um die in den Abschnitten 4.2.5 bis 4.2.8 erwähnten Einflußgrößen weitgehend auszuschalten, wird – wie aus Abb. 4.4-I ersichtlich ist – ein senkrecht stehender V2A-Stahlzylinder mit 6,4 cm Innendurchmesser und 100 cm Länge zur Bestimmung der Zündgrenzen verwendet.

Die Einleitung des Gasgemisches erfolgt durch eine Öffnung in der Bodenplatte des Versuchsgefäßes. Den unteren Abschluß des Gefäßes bildet eine Schicht Kupferspäne, die als Flammensperre dient und eine Sintermetallplatte zur Verbesserung der Strömungsverhältnisse beim Füllen des Gefäßes. Darüber befindet sich – im Abstand von 4,5 cm von der Bodenplatte – die Funkenstrecke, bestehend aus zwei plangeschliffenen Hauptelektroden mit einem Abstand von 2 mm und einer zugespitzten Hilfselektrode (Spitzenwinkel 20°), die mit ihrer Spitze in den Zwischenraum zwischen den beiden Hauptelektroden ragt.

Abb. 4.3-I zeigt einen horizontalen Schnitt durch die Funkenstrecke. Die eingesetzten Wolfram-Elektroden 1 (Fa. Bayerische Metallwerke, Dachau) mit einem Durchmesser von 0,3 cm und einer Länge von 30 cm sind zur Isolierung in Keramik-Röhren 2 (Pythagoras-Röhre mit 0,5 cm Außendurchmesser der Fa. Haldenwanger, Berlin) eingekittet. Zum Schutz sind diese in Stahlrohren 3 (Außendurchmesser = 0,8 cm) verlegt und dort ebenfalls mit einem feuerfesten Kitt abgedichtet. Die Stahlrohre werden in die an die Gefäßwand angeschweißten Gewindeführungen 4 eingeschraubt und durch zwei Muttern 5 fixiert.

20, 40 und 80 cm oberhalb der Funkenstrecke sind horizontal je zwei Miniatur-Mantelthermoelemente zur Registrierung der Flammenausbreitung gasdicht durch die Gefäßwand geführt. Eine Meßstelle liegt jeweils in der Rohrachse, die andere 0,5 cm von der Gefäßwand entfernt. Es handelt sich dabei um Chromel/Alumel-Thermoelemente mit einem Mantel-Außendurchmesser von 0,5 mm (Typ 2 AB Ac 05 Meßstelle TM der Fa. Philips, Hamburg). Im Deckel des Gefäßes befindet sich eine Gewindebohrung mit einer Verschlussschraube; sie dient für den Einbau eines Quarzkristall-Druckaufnehmers.

Über das mit einer Absperrung versehene Abgasrohr gelangen die heißen Verbrennungsgase aus dem Versuchsgefäß ins Freie. Aus sicherheitstechnischen Gründen ist an dem am oberen Ende seitlich abzweigenden Rohrstück eine Berstscheibe (Fa. Ziefle, Kehl) angebracht, die bei einem Überdruck von 1,0 - 1,5 atü anspricht.

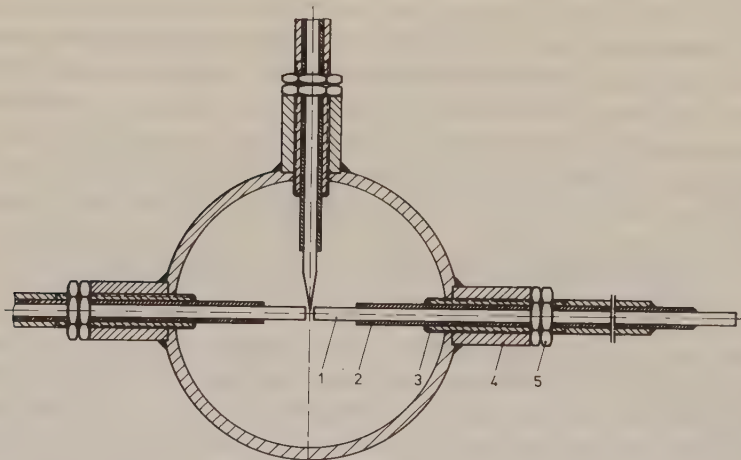


Abb. 4.3-I Schnitt durch die Funkenstrecke

4.3.2 Heizung

Da die Versuche auch bei höheren Anfangstemperaturen durchgeführt werden, befindet sich das Versuchsgefäß in einem elektrisch beheizten Ofen mit künstlicher Luftumwälzung. Der selbstgebaute Ofen besteht aus einem tragenden Stahlrahmen, an dessen Innenseite Isolierplatten angeschraubt sind; die Frontplatte ist abnehmbar. Die Isolierung setzt sich aus zwei steifen Asbestfaserplatten von $1/2''$ und $3/4''$ Stärke und einer Zwischen-

isolierschicht eines anderen Materials von 3 cm Dicke zusammen. (Typ Marinite 36 bzw. Spintex HP 353, Lieferant: Firma Gossler, Hamburg). Das Isoliermaterial läßt sich wie Holz bearbeiten, so daß alle Leitungen leicht durch die Ofenwand geführt werden können.

Der rechteckige 150 cm hohe Innenraum ist durch eine Blechwand in den eigentlichen Ofenraum (Grundfläche 40x40 cm), in dem das Versuchsgefäß und die Vorheizeinrichtung für die Gase aufgehängt sind, und in den Aufheizteil (10x40 cm) unterteilt.

Zur Beheizung des Ofens saugt der im oberen Ende des Aufheizteiles angebrachte Umwälzventilator (Typ V 34/R 140 R-s der Fa. Meissner und Wurst, Stuttgart), der mit einem hitzebeständigen Flügelrad und einer luftgekühlten Hohlwelle ausgerüstet ist, durch eine Öffnung (Durchmesser = 13 cm) in der Blechwand Luft aus dem eigentlichen Ofenraum an und verteilt sie über die Heizeinrichtung, die unter dem Ventilator sitzt. Diese besteht aus vier horizontal, im Abstand von 20 cm versetzt aufgehängten 40 cm langen Keramikrohren, die mit 1,3 mm starkem Widerstandsdraht (Vacromium COO der Fa. Vacuumschmelze, Hanau) umwickelt sind. Die Einstellung der Stromstärke erfolgt über einen Regeltransformator zwischen 0 - 23 A. Die Temperatur wird über ein im Ofen befindliches Eisen/Konstantan-Thermoelement mit einem PD-Zweipunktregler (Typ Witronik T der Fa. Philips, Hamburg) in Verbindung mit einer Vollwellen-Thyristor-Schaltung geregelt.

Um bei einem Ausfall des Ventilators eine Überhitzung der Heizwicklungen zu vermeiden, ist eine Schutzschaltung vorhanden, die dann die Heizung automatisch außer Betrieb setzt.

Die erwärmte Luft gelangt durch Luftschlitze im unteren Teil der Trennwand wieder in den Ofenraum. Durch die hohe Leistung des Ventilators (900 m³/h bei Raumtemperatur) wird eine gleichmäßige Erwärmung erreicht.

4.3.3 Zündfunkengerät

Das für die Erzeugung des Zündfunkens zwischen den beiden Hauptelektroden eingesetzte Zündfunkengerät geht auf eine Entwicklung der Bundesanstalt für Materialprüfung zurück [11,90]. Die Aufladung der Elektroden erfolgt auf kapazitivem Weg. Der durch die elektrische Entladung erzeugte Gasfunke schafft wegen seiner extrem hohen Temperatur nahezu ideale Zündverhältnisse; die im Funken zugeführte Energie läßt sich abschätzen und die Bedingungen sind reproduzierbar [91].

Das Zündfunkengerät (Schaltbild siehe Abb. 4.3-II) besteht aus einem regelbaren Hochspannungsteil, in dem die Primärseite des Hochspannungstransformators kontinuierlich zwischen 0 - 220 V variiert werden kann. Die transformierte Spannung wird dann über eine Spannungsverdopplerschaltung auf maximal 3 kV erhöht und über Druckschalter parallel geschalteten MP-Hochspannungskondensatoren (Fa. Bosch, Stuttgart) verschiedener Kapazität zugeführt. Der Energieinhalt der Kondensatoren kann bis auf 191,5 J gesteigert werden. Zur Überwachung und Ermittlung der an den Kondensatoren anliegenden Spannung dient ein umschaltbares Spannungsmeßgerät mit den Meßbereichen 0-500 V und 0-3000 V.

Parallel zu den Kondensatoren liegen die beiden Hauptelektroden, die durch Hochspannungskabel (Fa. Siemens, Erlangen) über Klemmen mit dem Zündfunkengerät verbunden sind. Der Querschnitt dieser 150 cm langen Kupferleitungen beträgt ca. 12 mm^2 ; damit werden die ohm'schen und induktiven Leitungsverluste gering gehalten.

Die Entladung der Kondensatoren über die Funkenstrecke erfolgt nicht selbständig bei einer bestimmten Überschlagspannung, sondern wird durch eine Vorionisation ausgelöst. Man benützt dazu einen Induktionsfunken nach Art der Kraftfahrzeugzündung, der über die an das Zündfunkengerät angeschlossene Hilfselektrode in die Funkenstrecke eingeschossen wird und damit die Kondensatorentladung einleitet. Der Ionisationsfunke wird durch eine Zündspule (Typ TK 6A6 der Fa. Bosch, Stuttgart) erzeugt, die durch einen separaten Gleichrichterteil betrieben wird. Die Energie des Hilfsfunkens ist trotz der hohen Zündspannung von

Abb. 4.3-III zeigt schematisch die Herstellung eines Zweikomponenten-Gemisches:

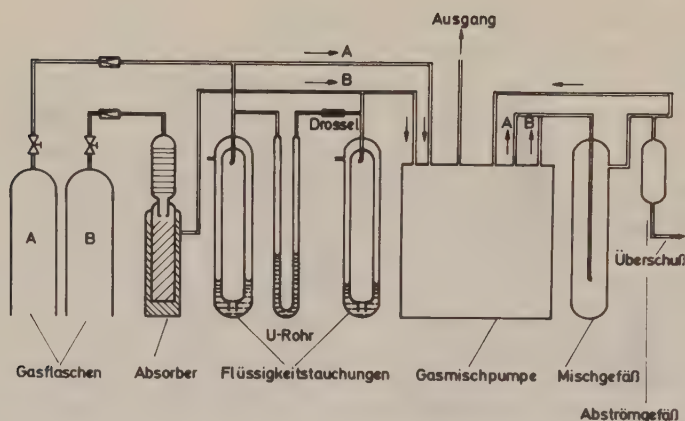


Abb. 4.3-III Herstellung eines Zweikomponenten-Gemisches

Die beiden Gase werden Stahlflaschen, die mit Doppeldruckminderern (Fa. Deutsche l'air liquide Edelgas GmbH, Düsseldorf) ausgerüstet sind, entnommen und mittels der beiden Flüssigkeitstauchungen und des U-Rohres den einzelnen Zylindersystemen der Pumpe mit dem gleichen Vordruck zugeführt. Das Mischgefäß dient zur Erzielung eines homogenen Gasmisches.

Die Preßluft wird vor Eintritt in die Pumpe durch einen dreiteiligen Absorber geleitet, in dem sie zunächst mit Blaugel getrocknet wird; anschließend erfolgt die Beseitigung von Kohlenmonoxidspuren mit Hopcalit und im dritten Teil die Absorption von Kohlendioxid an Natronkalk.

Durch Hintereinanderschaltung mehrerer Gasmischpumpen des gleichen Typs lassen sich Zusammensetzungen erreichen, die mit einer einzigen Pumpe nicht realisiert werden können. Auf diese Weise wird auch für Dreistoffgemische ein sehr weiter Konzentrationsbereich mit kleinen Abstufungen überdeckt. Ferner ist es möglich, die Gase getrennt zu dosieren und erst kurz vor dem Einlaß in das Versuchsgefäß zu mischen, was besonders bei höheren Anfangstemperaturen von Bedeutung ist.

Die Reinheit der eingesetzten Gase ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich (Angaben in Vol-%):

Äthylen	$C_2H_4 > 99,7 \%$
Propylen	$C_3H_6 = 95,55 \%$, $C_3H_8 = 4,40 \%$
α -Butylen	$C_4H_8 > 99,00 \%$, $C_nH_m < 1 \%$
Sauerstoff	$O_2 > 99,50 \%$
Stickstoff	$N_2 > 99,999 \%$
Luft	Preßluft bzw. synthetische Luft

4.3.5 Registriereinrichtung

Da in der chemischen Industrie Explosionen vielfach in Rohrleitungen auftreten, wird - ähnlich wie bei der Bestimmungsmethode des Bureau of Mines [9] - als Kriterium für die Festlegung der Zündgrenzen ermittelt, ob sich die am unteren Ende des Versuchsgefäßes ausgelöste Explosion eben noch durch das Rohr fortpflanzt.

Zur Registrierung werden Miniatur-Mantelthermoelemente mit einem Außendurchmesser von 0,5 mm und einem Aderndurchmesser von 0,09 mm (die Adern der Meßstelle sind mit dem Mantel verschweißt) eingesetzt, die an verschiedenen Stellen längs der Rohrachse und der Rohrrinnenwand angebracht sind. Wegen der Schnelligkeit des Explosionsvorganges, wegen der verhältnismäßig kleinen Wärmeübergangszahlen von der Flamme zum Thermoelement und auch infolge von Wärmeableitung und -strahlung ist es nicht möglich, mit den eingesetzten Thermoelementen

Flammentemperaturen zu messen. Außerdem hinkt bei einem plötzlichen Temperaturwechsel, wegen der Trägheit des Thermoelementes, die Anzeige dem Meßwert zeitlich hinterher. Eine Abschätzung der Ansprechzeit der verwendeten Thermoelemente ergibt eine Halbwertszeit, die unter 1 sec liegt.

Da die einzelnen Thermoelemente in verschiedenen Abständen (20, 40 und 80 cm) von der Funkenstrecke angebracht sind, ist es möglich, auch Teilverbrennungen, die sich nicht durch das ganze Rohr fortpflanzen, zu erfassen. Die zeitliche Registrierung des Temperaturanstieges an den Meßstellen erfolgt mit Linienschreibern (Typ Kompensograph III mit einer Einstellzeit von 0,25 sec der Fa. Siemens, Karlsruhe) bzw. mit einem Lichtstrahloszillograph mit direkt sichtbarer Schrift (Typ Lumiscript 151 der Fa. Hartmann und Braun, Frankfurt).

Außerdem können im abgeschlossenen Versuchsgefäß Kontrollmessungen mit einem Quarzkristall-Druckaufnehmer durchgeführt werden. Die bei einer Explosion vom Druckaufnehmer abgegebene Ladung wird von einem Ladungsverstärker in eine proportionale Spannung umgewandelt und über einen Leistungsverstärker auf einem Lichtstrahloszillograph registriert. Näheres über diese Meßeinrichtung findet sich bei Christner [75].

4.4 Versuchsdurchführung

Nachdem das Versuchsgefäß 1 mit Hilfe des Kompressors 2 mit Luft gespült ist, wird durch Hintereinanderschaltung der drei Gasmischpumpen 3-5 aus den Einzelgasen ein Zwei- oder Dreistoffgemisch in der gewünschten Zusammensetzung hergestellt und in das Gefäß 1 eingeleitet, wobei das Abgasrohr 6 geöffnet ist. Alle Versuche werden bei Atmosphärendruck zwischen 725 - 750 mm Hg durchgeführt. Zunächst werden die Zündgrenzen der einzelnen Kohlenwasserstoff/Luft- und Kohlenwasserstoff/Sauerstoff-Gemische ermittelt, um einen ungefähren Anhaltspunkt für den Verlauf der Zündgrenzen des Dreistoffgemisches Kohlenwasserstoff/Sauerstoff/Stickstoff zu erhalten. Bei den Dreistoffgemischen wird jeweils eine Komponente konstant gehalten und durch Variation der beiden anderen die Zündgrenze eingeschachtelt.

Bei den Untersuchungen mit einer Primärtemperatur von 100°C und höher wird, wie aus Abb. 4.4-I ersichtlich ist, der Sauerstoff getrennt von den anderen Gasen erwärmt; die beiden Gasströme (Sauerstoff und Kohlenwasserstoff/Stickstoff-Gemisch) aus der dritten Pumpe 5 werden in zwei je 5 m langen, zu Spiralen aufgewickelten Stahlrohren 7 (Innendurchmesser 0,5 cm) einzeln im Ofen aufgeheizt und kurz vor dem Eintritt in das Versuchsgefäß zusammengeführt. Nach einer Einfülldauer von 10 Minuten ist sichergestellt, daß die durch die Pumpe eingestellte Zusammensetzung auch im gesamten Versuchsgefäß vorliegt.

Gleichzeitig werden die Kondensatoren im Zündfunktengerät 8 aufgeladen. Die gespeicherte Energie beträgt 20 J; sie ist so bemessen, daß die Zündgrenzen von der Zündenergie unabhängig sind. Nach der Unterbrechung der Gaszufuhr kommt das Gasgemisch im Versuchsgefäß zur Ruhe und bei geöffnetem Abgasrohr 6 wird dann durch Knopfdruck am Zündfunktengerät 8 der Zündfunke in der Funkenstrecke 9 ausgelöst; bei jedem Versuch erfolgt nur ein einziger Funkenüberschlag. Die Thermoelemente 10-15 messen im Falle einer Explosion die durch die Flammenfront hervorgerufene Temperaturerhöhung, die von den Schreibern 16 - 18 aufgezeichnet wird; durch Vorversuche mit Luft ist sichergestellt, daß durch den überspringenden Funken allein keine Erwärmung der Thermoelemente erfolgt. Werden Versuche im abgeschlossenen Versuchsgefäß durchgeführt, dann dient die Berstscheibe 19 bei einem zu starken Druckanstieg als Druckentlastung.

Für die Versuche bei einer Primärtemperatur von 100 , 200 bzw. 300°C wird vor der Durchführung der Messungen der Ventilator 20 und die Heizeinrichtung 21, 22 in Betrieb genommen. Der Wärmebedarf zum Aufheizen des Gasgemisches kann vernachlässigt werden.

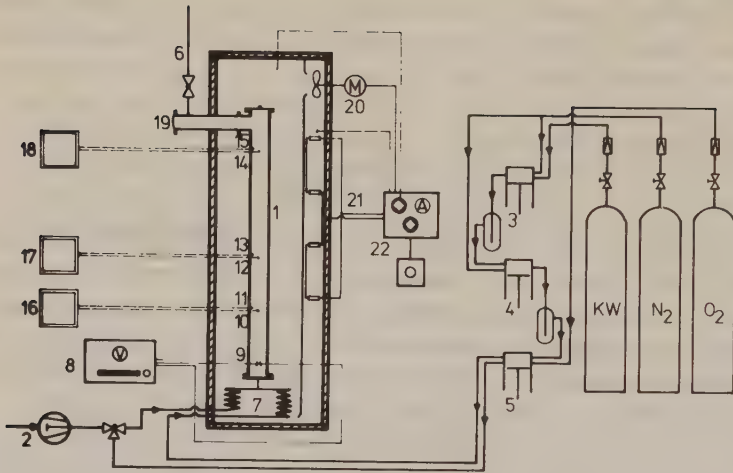


Abb. 4.4-I Gesamtschema der Versuchsanlage

4.5 Meßergebnisse für die untersuchten Systeme

Die Versuche wurden für die drei Olefine Äthylen, Propylen und α -Butylen durchgeführt. Dabei erfolgte die Bestimmung der Zündgrenzen sowohl für die Systeme Olefin/Luft und Olefin/Sauerstoff als auch für die Systeme Olefin/Sauerstoff/Stickstoff. Unter Konstanthaltung des Primärdruckes wurde der Einfluß der Primärtemperatur auf die Lage der Zündgrenzen bei Raumtemperatur, 100 °C, 200 °C und 300 °C untersucht.

4.5.1 Olefin/Luft und Olefin/Sauerstoff

In Tabelle 4.5-I sind die Werte für die Zündgrenzen der untersuchten Systeme zusammengestellt. Die in Vol-% Olefin angegebenen Grenzwerte für Z_u und Z_o ergeben sich aus den Definitionsbeziehungen Gl.(1.2-1) und (1.2-2). Zwischen den beiden Zündgrenzen ist das System explosibel; außerhalb der Grenzen findet keine Zündung statt.

System	Zündgrenzen [Vol-% Olefin]			
	20 °C	100 °C	200 °C	300 °C
Äthylen/Luft	2,94-33,50	2,65-37,50	2,35-43,50	2,06-53,50
Äthylen/Sauerstoff	3,02-81,50	2,75-82,50	2,45-85,50	1,97-87,50
Propylen/Luft	2,35-11,00	2,17-12,35	2,10-13,35	1,92-15,25
Propylen/Sauerstoff	2,25-54,50	2,14-56,50	2,08-57,50	1,92
α -Butylen/Luft	1,80-10,58	1,75-12,10	1,46-15,23	1,15-16,25
α -Butylen/Sauerstoff	1,80-57,50	1,74-60,50	1,50-63,50	1,21

Tabelle 4.5-I Zündgrenzen der untersuchten Systeme bei verschiedenen Primärtemperaturen und Atmosphärendruck

Die geringen Abweichungen an der unteren Zündgrenze zwischen dem jeweiligen Olefin/Luft- und Olefin/Sauerstoff-Gemisch sind auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen. Infolge der nahezu gleichen kalorischen Eigenschaften von Stickstoff und Sauerstoff sollte eigentlich kein Unterschied auftreten.

Man sieht, daß mit zunehmender Primärtemperatur an der unteren Zündgrenze eine Verschiebung zu brennstoffärmeren und an der oberen Zündgrenze zu brennstoffreicheren Gemischen auftritt. Für Propylen und α -Butylen läßt sich im Gemisch mit Sauerstoff unter den vorliegenden Versuchsbedingungen bei einer Primärtemperatur von 300 °C keine obere Zündgrenze angeben. Ohne daß in der Funkenstrecke ein elektrischer Funke ausgelöst wurde, erfolgte bereits während der Aufheizperiode des Gasgemisches im Versuchsgefäß eine langsame Reaktion, bei der meßbare Mengen an Kohlenmonoxid und -dioxid, sowie Wasser gebildet wurden. Der durch diese Vorreaktion hervorgerufene Temperaturanstieg wurde von den einzelnen Temperaturmeßfühlern registriert.

4.5.2 Olefin/Sauerstoff/Stickstoff

Die für die einzelnen Dreistoff-Systeme ermittelten Zündgrenzen zeigen, daß für das Äthylen/Sauerstoff/Stickstoff-System der explosible Bereich am größten ist. Die beiden anderen Systeme unterscheiden sich im Verlauf der Zündgrenzen wenig; erst bei den Gemischen mit Olefin-Überschuß (fette Gemische) ist der Bereich für α -Butylen größer als für Propylen. Bei einer Primärtemperatur von 300 °C läßt sich nur für das System Äthylen/Sauerstoff/Stickstoff der gesamte explosible Bereich angeben. Bei den beiden anderen Systemen wurde festgestellt, daß bei fetten Gemischen während des Aufheizvorganges bereits eine langsame Vorreaktion erfolgt, so daß keine vollständige Grenzkurve ermittelt werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bereits so groß, daß sich vor dem Funkenüberschlag die Zusammensetzung des betreffenden Gasgemisches merklich ändert. Eine weitere Erhöhung der Anfangstemperatur würde zur Selbstentzündung führen.

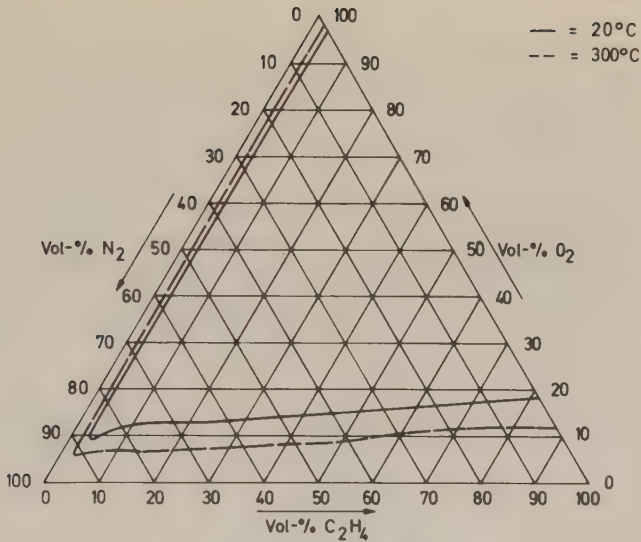


Abb. 4.5-I Zündgrenzen des Systems Äthylen/Sauerstoff/Stickstoff bei 20°C und 300°C und Atmosphärendruck

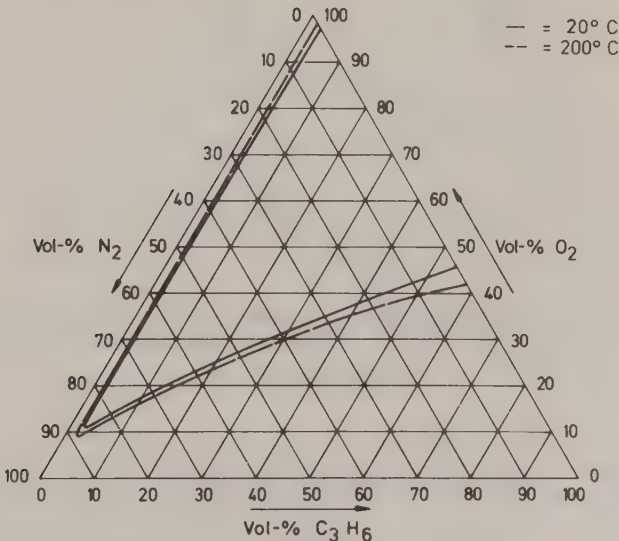


Abb. 4.5-II Zündgrenzen des Systems Propylen/Sauerstoff/Stickstoff bei 20°C und 200°C und Atmosphärendruck

In den Abb. 4.5-I bis 4.5-III sind für die einzelnen Dreistoff-Systeme zur besseren Übersichtlichkeit nur die Zündgrenzen bei Raumtemperaturen und 200 °C (Propylen, α -Butylen) bzw. 300 °C (Äthylen) eingetragen. Die Grenzkurven für die anderen Primärtemperaturen liegen jeweils zwischen den eingezeichneten Kurven. Die einzelnen Kurven beruhen auf jeweils nahezu 100 Meßpunkten; sie wurden so angelegt, daß möglichst alle explosiblen Gemische innerhalb des Kurvenzuges und möglichst alle nichtexplosiblen Gemische auf den Kurven liegen. Aus den Abbildungen läßt sich für jeden Punkt sofort die Zusammensetzung ablesen

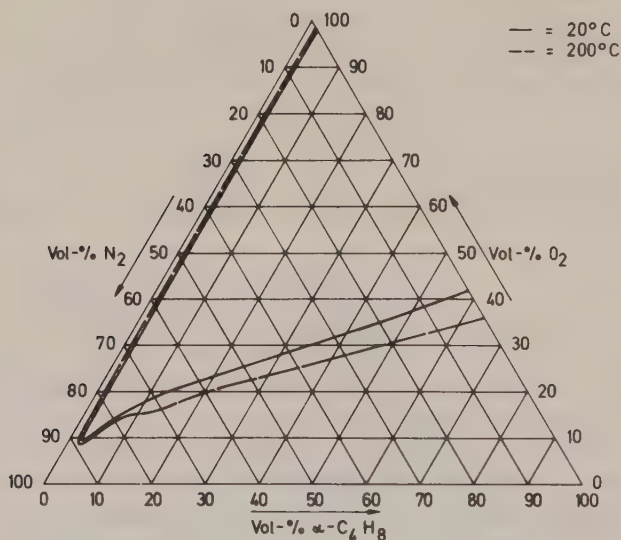


Abb. 4.5-III Zündgrenzen des Systems α -Butylen/Sauerstoff/Stickstoff bei 20°C und 200 °C und Atmosphärendruck

Da bei der Bestimmung der Zündgrenzen die Verdünnung der Luft mit Inertgasen von praktischer Bedeutung ist, (vgl. auch Abschnitt 4.2.3) wird dieser Effekt in den Abb. 4.5-IV bis 4.5-VI anhand zunehmender Stickstoffkonzentration gezeigt. Es handelt sich dabei um eine Modifikation der Abb. 4.5-I bis 4.5-III für einen bestimmten Konzentrationsbereich. Die Gemische sind innerhalb des Kurvenzuges explosibel, außerhalb dagegen nicht. Die beiden Schnittpunkte der jeweiligen Kurve mit der Ordinate sind die Zündgrenzen für das System Olefin/Luft.

Der etwas unregelmäßige Verlauf der Zündgrenzenkurven an der Spitze (vgl. Abb. 4.5-I und 4.5-III bzw. 4.5-IV und 4.5-VI) wird auch von Craven und Foster [67] für das System Äthylen/Luft/Stickstoff beobachtet.

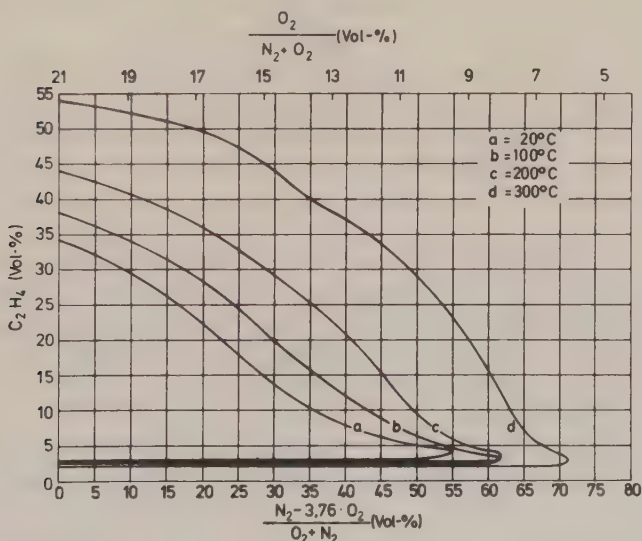


Abb. 4.5-IV Zündgrenzen von Äthylen in Luft/Stickstoff-Gemischen bei Atmosphärendruck und verschiedenen Primärtemperaturen ¹⁾

¹⁾ Die Zahl 3,76 stellt das Stickstoff/Sauerstoff-Verhältnis der Luft dar.

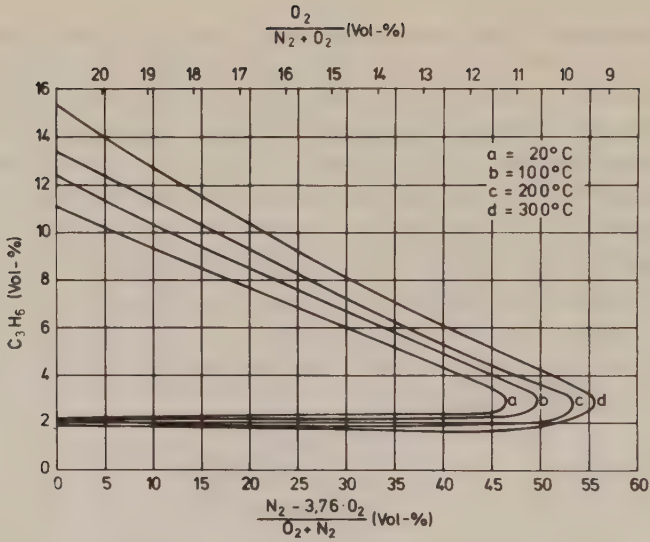


Abb. 4.5-V Zündgrenzen von Propylen in Luft/Stickstoff-Gemischen bei Atmosphärendruck und verschiedenen Primärtemperaturen

Man sieht, daß bei einem bestimmten Sauerstoffgehalt der Sauerstoff/Stickstoff-Atmosphäre ein Punkt auf der Kurve erreicht wird, bei dessen Unterschreiten unabhängig vom Olefin-Gehalt keine Explosion mehr möglich ist. Die dazu nötige Menge Inertgas ist verhältnismäßig groß.

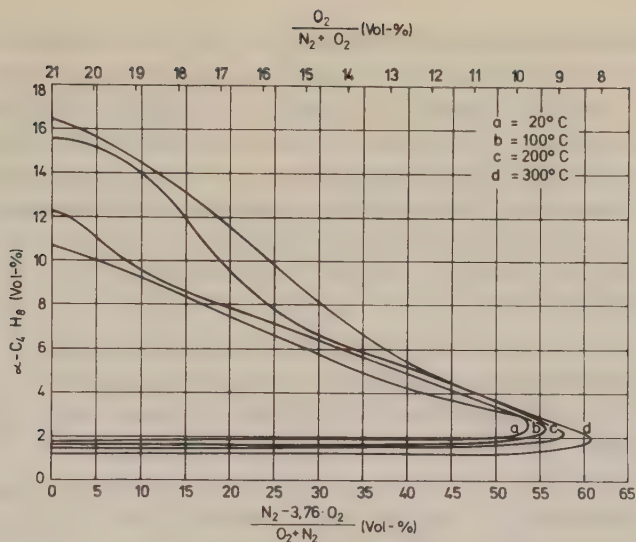


Abb. 4.5-VI Zündgrenzen von α -Butylen in Luft/Stickstoff-Gemischen bei Atmosphärendruck und verschiedenen Primärtemperaturen

In der Tabelle 4.5-II sind für die untersuchten Systeme die ermittelten Grenzkonzentrationen für Sauerstoff zusammengestellt.

Olefin	$\frac{O_2}{O_2 + N_2}$ [Vol-%]			
	20 °C	100 °C	200 °C	300 °C
Äthylen	9,4 10,3 ¹⁾	8,0	8,0	6,0
Propylen	11,2 11,8 ¹⁾	10,5	9,8	9,3
α -Butylen	9,7	9,2	8,8	8,2

Tabelle 4.5-II Sauerstoff-Grenzkonzentration

¹⁾ von Coward und Jones [9] ermittelt.

4.6 Vergleich der Versuchsergebnisse mit Literaturwerten

Wie bereits im Abschnitt 4.2 gezeigt wurde, sind die Zündgrenzen von verschiedenen Einflußgrößen abhängig. Ein direkter Vergleich mit den in der Literatur vorliegenden Ergebnissen für Zweistoffsysteme ist deshalb nur in den Fällen möglich, in denen die Zündgrenzen unter zumindest ähnlichen Verhältnissen ermittelt wurden. In Tabelle 4.6-I sind verschiedene Versuchsergebnisse einander gegenübergestellt, wobei folgender Primärzustand gilt:

Atmosphärendruck, Raumtemperatur¹⁾ und ruhendes Gemisch. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden in der Tabelle für die verschiedenen Versuchsanordnungen und Explosionskriterien die nachfolgenden Abkürzungen eingeführt:

- A = Zylinder ($\varnothing = 5$ cm, L = 150 cm) unten geöffnet, induktive Funkenzündung am unteren Ende. Visuelle und thermoelektrische Beobachtung der Flammenausbreitung.
- B = Zylinder ($\varnothing = 10$ cm, L = 15 cm) geschlossen, Zündung mit durchschmelzendem Platindraht am unteren Ende. Registrierung von Temperatur und Druck, sowie Gasanalyse.
- C = Zylinder ($\varnothing = 6$ cm, L = 30 cm) geöffnet, kapazitive Funkenzündung am unteren Ende. Optische und thermoelektrische Registrierung der Flammenausbreitung.
- D = Kugel (V = 6 l) geschlossen, Zündung mit durchschmelzendem Draht im Mittelpunkt. Registrierung des Druckanstieges.
- E = Kugel (V = 5,3 l) geschlossen, kapazitive Funkenzündung im Mittelpunkt. Registrierung des Druckanstieges.
- F = Zylinder ($\varnothing = 2,5$ cm, L = 150 cm), Zündung am oberen Ende. Visuelle Beobachtung der Flammenausbreitung.
- G = keine Angabe der Versuchsbedingungen.

¹⁾ Soweit vorhanden wurden im unteren Teil der Tabelle auch Ergebnisse bei höheren Primärtemperaturen mit aufgenommen; in diesen Fällen ist die Temperatur zusätzlich angegeben.

H = Zylinder ($\varnothing = 8$ cm, $L = 20$ cm), Zündung mit durchschmelzendem Pt-Draht im unteren Teil, Zündenergie 60 J, Registrierung des Druckverlaufes und Sauerstoffbestimmung nach der Zündung.

I = Zylinder ($\varnothing = 6,4$ cm, $L = 100$ cm), geöffnet, kapazitive Funkenzündung am unteren Ende. Thermoelektrische Registrierung der Flammenausbreitung.

System	Zündgrenzen [Vol-% KW]	Methode	Referenz
Äthylen/Luft	3,1 - 32,0	A	[2,9]
	2,95 - 17,65	C	[66]
	2,6 - 26,0	D	[67]
	3,45 - 13,7	F	[92]
	2,7 - 34,0	G	[8,71]
	2,7 - 36,0	G	[10]
	2,94 - 33,5	I	eig. Messungen
Äthylen/ Sauerstoff	3,0 - 80,0	A	[2,9]
	2,55 - 80,25	B	[70]
	2,69 - 79,8	E	[11]
	2,9 - 80,0	G	[10]
	3,02 - 81,5	I	eig. Messungen
Propylen/Luft	2,4 - 10,3	A	[2,9]
	2,55 - 9,95	C	[66]
	2,0 - 11,7	G	[71]
	2,4 - 11,0	G	[10]
	2,35 - 11,0	I	eig. Messungen
Propylen/ Sauerstoff	2,1 - 53,0	A	[2,9]
	2,1 - 53,0	G	[10]
	2,25 - 54,5	I	eig. Messungen
α -Butylen/Luft	1,6 - 9,3	A	[2,9]
	1,6 - 10,0	G	[8,71]
	1,7 - 9,7	G	[10]
	1,8 - 10,58	I	eig. Messungen
α -Butylen/ Sauerstoff	1,8 - 58,0	A	[9]
	1,7 - 58,0	G	[10]
	1,8 - 57,5	I	eig. Messungen
Äthylen/Luft	2,05 - 27,30 (280 °C)	C	[66]
	2,1 - 37,0 (250 °C)	D	[67]
	2,75 - 17,9 (300 °C)	F	[92]
	2,55 - 41,05 (200 °C)	H	[93]
	2,35 - 43,50 (200 °C)	I	eig. Messungen
Propylen/Luft	1,65 - 11,4 (280 °C)	C	[66]
	1,92 - 15,25 (300 °C)	I	eig. Messungen

Tabelle 4.6-I Vergleich einiger Zündgrenzenwerte

4.7 Bemerkungen zu den experimentellen Versuchsergebnissen

Während die Messungen für Gemische mit Luft- bzw. Sauerstoffüberschuß ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden konnten, trat bei den fetten Gemischen (Olefinüberschuß) mit zunehmendem Olefinanteil das Problem der Rußbildung auf. Das Versuchsgefäß und die Funkenstrecke mußten deshalb mehrmals gereinigt werden. Es zeigte sich auch, daß bei Luft- bzw. Sauerstoffüberschuß die Grenze zwischen explosiblem und nichtexplosiblem Gebiet sehr scharf ist, während bei Olefinüberschuß der Übergang manchmal schleppend verläuft.

Zur Kontrolle der auf thermoelektrischem Weg bestimmten Zündgrenzen wurden für das System α -Butylen/Sauerstoff/Stickstoff bei verschiedenen Gemischzusammensetzungen Druckmessungen durchgeführt. Die Vergleichsmessungen zeigten, daß bei Gemischen, die auf Grund der Temperaturregistrierung als explosibel angesehen werden, der Druckanstieg 0,3 bar und mehr beträgt, was mit dem Kriterium der Bundesanstalt für Materialprüfung [11] in Übereinstimmung ist.

Bereits v. Kwiatkowski [66] und Hunsmann [74] weisen darauf hin, daß bei Temperaturen von einigen hundert Grad während der Aufheizperiode bzw. während der Durchmischung der Gase langsame Verbrennungsreaktionen möglich sind. Aus diesem Grund wurde bei den Messungen bei 300 °C durch Vorversuche geklärt, ob sich unter Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid die Zusammensetzung des Gasgemisches im Versuchsgefäß vor der Zündung ändert. Ist dies der Fall, dann lassen sich für die entsprechenden Gemischzusammensetzungen keine reproduzierbaren Angaben machen. Es wurde festgestellt, daß mit der hier angegebenen Versuchsanordnung für die Systeme Propylen/Sauerstoff/Stickstoff und α -Butylen/Sauerstoff/Stickstoff bei einer Primärtemperatur von 300 °C bei Gemischen mit Olefinüberschuß ab einem bestimmten Olefinanteil keine Zündgrenzenwerte mehr ermittelt werden können (siehe Tabelle 4.5-I).

Die von einzelnen Autoren bei Raumtemperatur ermittelten Zündgrenzen für Zweistoff-Systeme weichen z.T. stark voneinander ab (vgl. Tabelle 4.6-I); besonders stark ist die Diskrepanz

bei Äthylen an der oberen Zündgrenze. In Anbetracht der verschiedenen Versuchsanordnungen und Explosionskriterien ist dies aber nicht weiter verwunderlich. Dazu kommt, daß in den wenigsten Fällen Angaben über die in Abschnitt 4.2 näher behandelten Einflußgrößen (z.B. Reinheit der verwendeten Gase und den Wasserdampfgehalt, sowie über die Stärke der Funkenenergie) vorliegen.

Es ist stets zu prüfen, ob die stoff- und apparatespezifischen Einflußgrößen bei der Bestimmung der Zündgrenzen so gewählt wurden, daß die Meßwerte für sicherheitstechnische Berechnungen verwendet werden können.

Für Paraffine wurden verschiedene mathematische Beziehungen abgeleitet, welche die untere und obere Zündgrenze eines Stoffes mit anderen Eigenschaften (z.B. Verbrennungswärme, C-Zahl) verknüpft [10,65]. Diese Gleichungen gelten natürlich nicht für andere homologe Reihen, wie z.B. Olefine oder Alkohole, sondern müssen auf analoge Weise erst ermittelt werden. Eine Stichprobe von drei Stoffen (Äthylen, Propylen, α -Butylen) ist allerdings noch nicht ausreichend, um die entsprechenden Beziehungen zu ermitteln.

4.8 Temperaturabhängigkeit der Zündgrenzen

Vergleichsmessungen für die untersuchten Systeme bei höheren Primärtemperaturen stehen nur in geringem Umfang - und auch dann nur bei Zweistoff-Systemen - zur Verfügung.

Aus den vorhandenen Literaturdaten wird von Zabetakis [10] und Affens [65] für Paraffin/Luft-Gemische ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Zündgrenze und der Primärtemperatur ermittelt. Die abgeleiteten Beziehungen (vgl. Abschnitt 4.2.1) basieren auf Mittelwerten aus den einzelnen untersuchten Zweistoff-Systemen. Die Erweiterung des Zündbereiches ist sicher bedingt durch die mit steigender Temperatur ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit. Außer diesem Effekt, der bei konstanter Aktivierungsenergie eine exponentielle Abhängigkeit hervorrufen müßte, sind aber offensichtlich noch andere Faktoren im

Spiel, damit es zu einer annähernd linearen Erweiterung der Zündgrenze kommt. Man kann sich vorstellen, daß die Aktivierungsenergie mit der Temperatur zunimmt und sich dadurch der Arrhenius-Faktor weniger stark ändert.

Für die untere Zündgrenze in Luft¹⁾ sind die Ergebnisse aus Tabelle 4.5-I in Abb. 4.8-I zusammengestellt. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden durch einfache lineare Regression die Ausgleichsgeraden ermittelt [94].

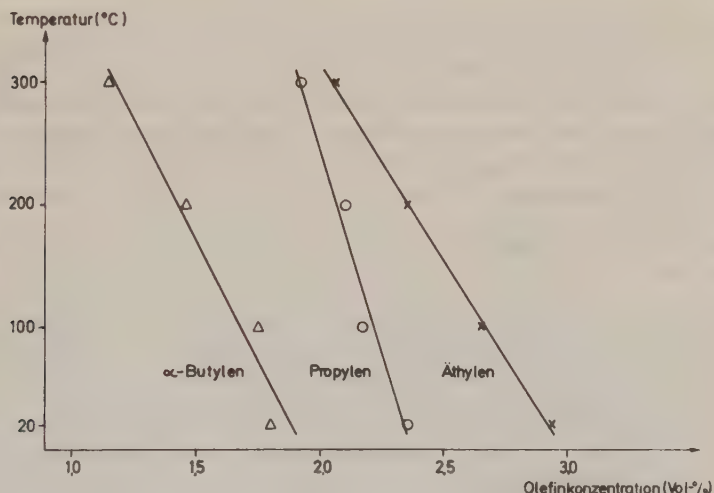


Abb. 4.8-I Temperaturabhängigkeit der unteren Zündgrenze von Äthylen, Propylen und α-Butylen in Luft bei Atmosphärendruck (Zahlenwerte siehe Tabelle 4.5-I)

¹⁾ Zwischen den Systemen Olefin/Luft und Olefin/Sauerstoff besteht praktisch kein Unterschied.

Formt man die für die einzelnen Ausgleichsgeraden erhaltenen mathematischen Ausdrücke in eine Beziehung ähnlich Gl.(4.2-1) um, dann ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der unteren Zündgrenze der einzelnen Olefin/Luft-Gemische:

$$\text{Äthylen/Luft} : Z_u(T) = Z_u(20^\circ\text{C}) \cdot (1 - 0,00107 \cdot (T - 20^\circ\text{C})) \quad (4.8-1)$$

$$\text{Propylen/Luft} : Z_u(T) = Z_u(20^\circ\text{C}) \cdot (1 - 0,000638 \cdot (T - 20^\circ\text{C})) \quad (4.8-2)$$

$$\alpha\text{-Butylen/Luft} : Z_u(T) = Z_u(20^\circ\text{C}) \cdot (1 - 0,00134 \cdot (T - 20^\circ\text{C})) \quad (4.8-3)$$

Die Erweiterung der unteren Zündgrenze pro 100°C Temperaturanstieg liegt zwischen 6,38 und 13,4 % des Wertes der jeweiligen unteren Zündgrenze bei Raumtemperatur, wobei die geringste Erweiterung bei Propylen auftritt. Als mittlere Abnahme für Paraffin/Luft-Systeme wird in der Literatur [64,65] ein Wert von 8 % angegeben.

Aus Abb. 4.8-I entnimmt man ferner, daß die untere Zündgrenze zwischen 20°C und 300°C mit zunehmender C-Zahl abnimmt.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der oberen Zündgrenze zeigte, daß auch hier eine Erweiterung auftritt, doch scheint dabei keine lineare Abhängigkeit zu bestehen; vielmehr ist ein gekrümmter Verlauf zu vermuten. Zabetakis [10] bemerkt dazu, daß ein linearer Zusammenhang nur bei Abwesenheit kalter Flammen festzustellen ist. Da mit der Versuchsanordnung eine visuelle oder optische Verfolgung der Flammenausbreitung nicht möglich ist, lassen sich auch keine klaren Aussagen treffen, zumal auch Hinweise auf einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Temperatur und Zündgrenze existieren [95].

Außerdem wurde festgestellt, daß bei allen untersuchten Temperaturen bei Äthylen die obere Zündgrenze in Luft den höchsten Wert aufweist; bei 20°C und 100°C liegt die obere Zündgrenze von Propylen höher als die von α -Butylen, bei 200°C und 300°C ist es gerade umgekehrt. Möglicherweise ist hier durch die Änderung der Aktivierungsenergien von Kettenverzweigungs- und Kettenabbruchreaktionen der Temperatureinfluß bei α -Butylen stärker ausgeprägt als bei Propylen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Bei einer exothermen Gasphasereaktion (z.B. Oxidation), die in einem abgeschlossenen Versuchsgefäß abläuft, besteht die Möglichkeit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unter bestimmten Bedingungen einen Wert erreicht, bei dem die chemische Reaktion explosionsartig abläuft. Es lassen sich dabei zwei Grenzfälle ableiten:

- a) Wärmeexplosion: Die bei der Reaktion entwickelte Wärme ist die Ursache der Explosion.
- b) Kettenexplosion: Die Wärme wird als Folge der Entwicklung einer Reaktionskette frei.

Bei einer isothermen Kettenreaktion steht die Erscheinung im Vordergrund, daß die Bildung aktiver Zwischenprodukte zu einem stationären oder instationären (Explosion) Reaktionsverlauf mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit führt. Infolge des Verbrauchs der Ausgangsstoffe geht die Selbstbeschleunigung nach Erreichen eines Maximalwertes wieder zurück.

Bedingt durch die Exothermie der Reaktion tritt aber gleichzeitig Erwärmung ein und führt zu einer weiteren Beschleunigung. Erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit einen Wert, bei dem ein Gleichgewicht zwischen der durch chemische Reaktion freiwerdenden Wärme und der abgeführten Wärme nicht mehr möglich ist, dann ändert sich der Typ der Explosion, indem die Kettenexplosion in eine Wärmeexplosion übergeht.

Bei der Wärmeexplosion wird im wesentlichen nur die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur berücksichtigt. Besonders einfach liegen die Verhältnisse, wenn man davon ausgeht, daß bis zum Einsetzen der Explosion noch kein nennenswerter Umsatz stattgefunden hat. Zur mathematischen Behandlung des Problems benötigt man dann nur die Energiebilanz, entweder in der Form von Frank-Kamenetzki (zweidimensionales Modell) oder in der Form von Semenov (eindimensionales Modell). Unter Einführung verschiedener Vereinfachungen und Annahmen ermitteln Frank-Kamenetzki und Semenov numerisch oder analytisch die Explosionsgrenze in Form eines kritischen Parameters, bei dessen Überschreiten Explosion einsetzt, d.h. die

Temperatur stetig zunimmt.

Es zeigt sich, daß das Semenov-Modell weniger eine physikalische Bedeutung besitzt, als vielmehr eine mathematische Approximation des Frank-Kamenetzki-Modells ist.

Da die Anwendbarkeit dieser beiden Modelle nur auf einige Zersetzungsreaktionen beschränkt ist, wurden von Adler und Enig (eindimensionales Modell) sowie Tyler und Wesley¹⁾ (zweidimensionales Modell) die Überlegungen von Semenov und Frank-Kamenetzki durch Einbeziehung der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für eine kinetisch einfache Reaktion (Materialbilanz) erweitert. Das Bild ändert sich jetzt insofern, als die Temperatur sowohl im unterkritischen als auch im überkritischen Gebiet ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt. Nach der Wahl eines geeigneten Kriteriums zur Abschätzung des kritischen Zustandes (Explosionsgrenze) wurden für verschiedene Beispiele die kritischen Explosionsparameter durch numerische Integration der Modellgleichungen ermittelt.

Die Wärmeexplosionstheorie wurde in dieser Arbeit noch weiter verallgemeinert, indem im Modell von Tyler und Wesley auch der molekulare Stofftransport durch Diffusion berücksichtigt wurde. Diese Erweiterung erscheint für Reaktionen in der Gasphase wichtig, da in Gasen Diffusion und Wärmeleitung mit vergleichbaren Geschwindigkeiten ablaufen. Die numerische Rechnung ergab, daß der kritische Wert des Explosionsparameters δ , der alle charakteristischen Merkmale des Gasgemisches und des Versuchsgefäßes enthält, in der Reihenfolge Tyler und Wesley-Modell, erweitertes Tyler und Wesley-Modell, Frank-Kamenetzki-Modell abnimmt.

Das Problem der Wärmeexplosion ist wesentlich komplizierter, wenn im Versuchsgefäß keine einheitliche Anfangstemperatur vorliegt, sondern ein Teilvolumen zu Beginn eine viel höhere Temperatur besitzt und die Explosion dort beginnt. Das Modell von Frank-Kamenetzki geht dann über in das sog. "hot spot"-

¹⁾ Durch Einführung einer Repräsentativtemperatur läßt sich das Modell von Tyler und Wesley auf das Modell von Adler und Enig reduzieren.

Wärmeexplosionsmodell, bei dem ebenfalls der Stoffverbrauch in der Anfangsphase vernachlässigt wird. Der kritische Parameter δ ist jetzt zusätzlich von der Temperatur des "hot spot" abhängig.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Bestimmung der Zündgrenzen von Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen vor. Hier wird dem Gasgemisch kurzzeitig nahezu punktförmig (Funkenvolumen) durch eine Zündquelle Energie zugeführt. In dieser Arbeit wurde dafür ein vereinfachtes mathematisches Modell aufgestellt, bei dem chemische Reaktion und molekularer Energie- und Stofftransport miteinander gekoppelt sind; die Kinetik ist in Form einer Bruttoreaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt. Anhand des Systems Methan/Luft wurde für verschiedene Gemischzusammensetzungen bzw. Zündenergien durch numerische Integration der Bilanzgleichungen ermittelt, ob sich die im Funkenvolumen eingeleitete Reaktion durch das Gefäß ausbreitet.

Da nur eine numerische Näherungslösung der Gleichungen durchgeführt werden kann und die physikalisch-chemischen Grundlagen der Explosionsreaktion durch das Modell sehr vereinfacht wiedergegeben sind, ist das Ergebnis der Rechnung von begrenzter Gültigkeit.

Eine exaktere mathematische Beschreibung der Funkenzündung, bei der zusätzlich der konvektive Stoff- und Energietransport, die Impulsbilanz und die Wärmestrahlung berücksichtigt werden, ist zwar möglich, eine Lösung scheitert aber an mathematischen Schwierigkeiten und daran, daß die für eine Berechnung benötigten Daten nicht bekannt sind. Ferner besteht noch große Unkenntnis über die Reaktionskinetik.

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß die Zündgrenzen keine, vom sonstigen Verhalten des betreffenden Gasgemisches getrennt feststellbare physikalische Konstanten sind; je nach den Versuchsbedingungen und dem Kriterium für das Auftreten der Zündgrenzen ergeben sich unterschiedliche Zahlenwerte.

Es wurde der Einfluß der wichtigsten Größen auf die Zündgrenzen aufgezeigt, so daß eine bessere Beurteilung der in der Li-

teratur vorliegenden Ergebnisse möglich ist und um im Hinblick auf eine Standardisierung der Bestimmungsmethode Richtlinien für experimentelle Untersuchungen zu geben.

Bei zahlreichen Brennstoff/Luft- bzw. Brennstoff/Sauerstoff/Stickstoff-Systemen liegen die Zündgrenzenwerte nur bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck vor. Für einen gefahrlosen Betrieb chemischer Anlagen müssen die Zündgrenzen jedoch auch für die technisch relevanten Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbereiche bekannt sein. Ziel der experimentellen Untersuchungen war deshalb die Ermittlung der Zündgrenzen von verschiedenen Olefinen (Äthylen, Propylen, α -Butylen) in Luft, Sauerstoff, bzw. Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen bei Atmosphärendruck und Anfangstemperaturen bis zu 300 °C. Die Bestimmung erfolgte in einem 100 cm langen senkrecht stehenden V2A-Stahlzylinder von 6,4 cm Innendurchmesser mit einer am unteren Ende des Rohres angebrachten kapazitiven Funkenstrecke, die an ein Zündfunktengerät für variable Zündenergie angeschlossen war. Ähnlich wie bei der Bestimmungsmethode des Bureau of Mines wurde mit Hilfe von je 2 Miniatur-Mantelthermoelementen (20, 40 und 80 cm oberhalb der Funkenstrecke) als Kriterium für die Festlegung der Zündgrenzen ermittelt, ob sich die durch die Zündquelle initiierte Flamme durch das Rohr fortpflanzt.

Zur besseren Anschaulichkeit sind die Ergebnisse in Diagrammen zusammengestellt. Es wurde festgestellt, daß sich der Zündbereich mit steigender Anfangstemperatur stark erweitert. Zwischen der unteren Zündgrenze der untersuchten Olefine in Luft und der Anfangstemperatur besteht dabei ein linearer Zusammenhang, während für die obere Zündgrenze eine nichtlineare Abhängigkeit vorzuliegen scheint.

Im Hinblick auf die theoretische Berechnung der Zündgrenzen sollte es das Ziel weiterer Untersuchungen sein, die physikalischen und chemischen Vorgänge, die sich bei der Einleitung und Ausbreitung einer Explosion abspielen, genauer zu untersuchen und quantitativ zu erfassen.

Anhang

A.1 Mathematische Lösung partieller Differentialgleichungen

Zur Lösung partieller Differentialgleichungen steht heute eine Reihe geeigneter Methoden zur Verfügung. Je nach Art des Problems wird man eine passende Methode auswählen. Zum besseren Verständnis wird hier anstelle der Gl.(3.3-3) und (3.3-4) folgende partielle Differentialgleichung vom parabolischen Typ formuliert:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial s^2}{\partial x^2} + \frac{2s}{x} \frac{\partial s}{\partial x} + f(s) \quad (\text{A.1-1})$$

mit den Anfangs- und Randbedingungen

$$t = 0 : \quad s = f(x)$$

$$x = 0 : \quad \partial s / \partial x = 0 \qquad x = 1 : \quad s = s_0 \qquad \text{für alle } t$$

wobei $f(s)$ ein nichtlineares Glied in s darstellt.

A.1.1 Differenzenschema der Crank-Nicolson-Methode

Zu den gebräuchlichsten Methoden zur numerischen Lösung von Gl.(A.1-1) gehören die endlichen Differenzenverfahren, bei denen die partiellen Ableitungen an einzelnen Punkten durch endliche Differenzen ersetzt werden. Damit entsteht aus der nichtlinearen partiellen Differentialgleichung ein System nichtlinearer algebraischer Gleichungen. Je nach Art der Diskretisierung spricht man entweder von expliziten oder von impliziten Differenzenmethoden. Eine ausführliche Zusammenstellung der verschiedenen Verfahren findet sich bei v. Rosenberg [58], Ames [59] und Smith [60].

Da bei der vorliegenden Untersuchung der Funkenzündung ein stark nichtlineares partielles Differentialgleichungssystem auftritt, wird man zur Lösung eine Methode mit möglichst hoher Approximationsordnung einsetzen. Es empfiehlt sich deshalb, das von Crank und Nicolson [33] entwickelte implizite Diffe-

renzenverfahren, das bezüglich der Genauigkeit und der Stabilität besonders günstig ist. Zur Aufstellung der Differenzgleichungen für Gl.(A.1-1) wird über das Integrationsgebiet der Variablen t und x ein Netz von Gitterpunkten entsprechend Abb. A.1-I gelegt. Der Abstand (Schrittweite) der Gitterpunkte betrage in Ortsrichtung $\Delta x = 1/N$ ($N+1$ = Zahl der Gitterpunkte im Intervall $<0,1>$) und Δt in Zeitrichtung

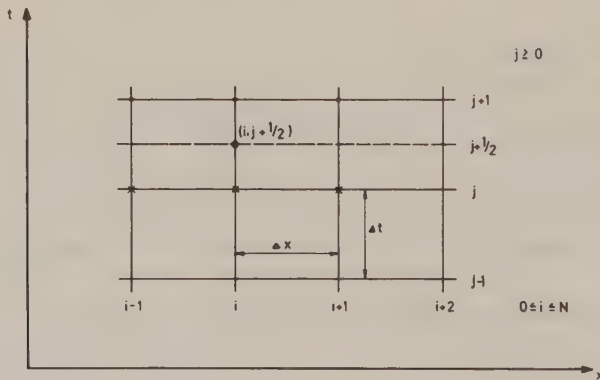


Abb.A.1-I Netzwerk der Gitterpunkte für die Crank-Nicolson-Methode

Zur Berechnung der unbekannten Funktionswerte s_i des $(j+1)$ -ten Zeitniveaus wird die Differentialgleichung für den Punkt $(i, j+1/2)$ diskretisiert. Die s_i -Werte des j -ten Niveaus sind explizit bekannt. Es ergeben sich folgende Ausdrücke [60]

$$\left. \frac{\partial s}{\partial t} \right|_{i, j+1/2} = \frac{1}{\Delta t} \cdot (s_{i, j+1} - s_{i, j}) \quad (\text{A.1-2})$$

$$\left. \frac{\partial s}{\partial x} \right|_{i,j+1/2} = \frac{1}{2 \cdot \Delta x} [w \cdot (s_{i+1,j+1} - s_{i-1,j+1}) + (1-w) \cdot (s_{i+1,j} - s_{i-1,j})]$$

$$\left. \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \right|_{i,j+1/2} = \frac{1}{(\Delta x)^2} [w \cdot (s_{i+1,j+1} - 2 \cdot s_{i,j+1} + s_{i-1,j+1}) + (1-w) \cdot (s_{i+1,j} - 2 \cdot s_{i,j} + s_{i-1,j})]$$

$$f(s) \Big|_{i,j+1/2} = f(w \cdot s_{i,j+1} + (1-w) \cdot s_{i,j})$$

Die Größe w ist ein Gewichtungsfaktor, der bei der klassischen Crank-Nicolson-Methode einen Wert von 0,5 hat, d.h. die einzelnen Zeitniveaus sind gleich stark gewichtet. Die Abbruchfehler der einzelnen Differenzenausdrücke sind zweiter Ordnung in bezug auf Δt bzw. Δx .

Führt man die Approximation für $i = 1, 2, \dots, N-1$ durch und setzt die Ausdrücke in Gl. (A.1-1) ein, dann erhält man für die $N+1$ unbekannten Funktionswerte des $(j+1)$ -ten Niveaus ein implizites nichtlineares algebraisches Gleichungssystem mit $(N-1)$ Gleichungen. Die zwei restlichen Beziehungen werden mit Hilfe der Randbedingungen aufgestellt:

Eine Gleichung liefert die Differenzenapproximation für $i = 0$. Es wird damit zwar eine weitere unbekannte Größe eingeführt; sie läßt sich jedoch mit Hilfe der Randbedingung bei $x = 0$ (Symmetrie) eliminieren. Es gilt nämlich $s_{-1,j+1} = s_{1,j+1}$; ferner ist natürlich auch $s_{-1,j} = s_{1,j}$. Die Unstetigkeit an der Stelle $x = 0$ wird mit Hilfe der Regel von l'Hospital umgangen [34]; für das 2. Glied auf der rechten Seite von Gl. (A.1-1) setzt man

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial s}{\partial x} = 2 \cdot \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \quad (\text{A.1-3})$$

Ist der Randwert für $i = N$ explizit bekannt, dann wird er direkt in die Approximation für $i = N-1$ eingesetzt. Liegt dagegen eine Randbedingung der Form $\partial s / \partial x = 0$ vor, so setzt man $s_{N,j} = s_{N-1,j}$ und $s_{N,j+1} = s_{N-1,j+1}$ (Abbruchfehler ist dann erster Ordnung in bezug auf die Schrittweite Δx).

A.1.2 Linearisierung des nichtlinearen Gliedes

Wegen der hohen Dimension des Problems ist es nicht sinnvoll, das nichtlineare algebraische Gleichungssystem mit einer dafür geeigneten Methode zu lösen. Deshalb wird man weiter versuchen, das nichtlineare Glied $f(s)$ zu linearisieren. Einige Linearisierungstechniken seien deshalb im folgenden kurz erwähnt.

Die einfachste Möglichkeit besteht darin, daß $s_{i,j+1/2} = s_{i,j}$ gesetzt und in einem ersten Iterationsschritt ($k=1$) $s_{i,j+1}^{(k)}$ berechnet wird. Anschließend ermittelt man einen neuen Schätzwert für $s_{i,j+1/2}$ aus $0,5 \cdot (s_{i,j} + s_{i,j+1}^{(k)})$ und schließt einen zweiten Iterationsschritt an. Der Iterationsprozeß wird solange wiederholt, bis $s_{i,j+1}^{(k+1)} - s_{i,j+1}^{(k)} \leq \epsilon_0$ ¹⁾. Diese Methode ist nur dann zu empfehlen, wenn die Änderung von s zwischen den einzelnen Zeitniveaus gering ist, da sonst Schwierigkeiten im Hinblick auf die Stabilität auftreten [58].

Lee [96] entwickelt bei seiner Quasilinearisierungstechnik das nichtlineare Glied in eine Taylor-Reihe und bricht diese nach dem zweiten Glied ab:

$$f(s^{(k+1)}) = f(s^{(k)}) + (s^{(k+1)} - s^{(k)}) \cdot f'(s^{(k)}) \quad (\text{A.1-4})$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gl.(A.1-1) ein und berücksichtigt, daß $s^{(k+1)}$ die neue Veränderliche ist, während $s^{(k)}$ bekannt ist,

¹⁾ ϵ_0 = Genauigkeit

so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial s^{(k+1)}}{\partial t} = & \frac{\partial^2 s^{(k+1)}}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial s^{(k+1)}}{\partial x} + f(s^{(k)}) + \\ & + (s^{(k+1)} - s^{(k)}) \cdot f'(s^{(k)}) \end{aligned} \quad (\text{A.1-5})$$

Anschließend wird eine Diskretisierung der einzelnen Glieder für den Punkt $(i, j+1/2)$ nach Gl. (A.1-2) durchgeführt. Zur Berechnung des Zeitniveaus $(j+1)$ wird in einem ersten Iterationsschritt ein Schätzwert für $s_{i,j+1}^{(k)}$ angenommen; damit ergibt sich ein lineares Gleichungssystem für $s_{i,j+1}^{(k+1)}$. Der Abbruch der Iteration erfolgt bei $s_{i,j+1}^{(k+1)} - s_{i,j+1}^{(k)} \leq \varepsilon_0$.

Anstelle dieser sehr aufwendigen Linearisierungstechnik bestimmen Marek und Hlavacek [97] den Wert für den Punkt $(i, j+1/2)$ durch Extrapolation bekannter Werte von vorausgehenden Zeitniveaus. Nach der Berechnung der Werte für das dem Index $(j+1)$ entsprechende Zeitniveau vergleicht man die durch Extrapolation gewonnenen Werte mit den Werten, die sich durch Mittelung der Werte der Profile j und $(j+1)$ ergeben. Je nach der erhaltenen Differenz wird die Iteration solange wiederholt, bis die geforderte Genauigkeit erreicht ist.

Welcher der verschiedenen Linearisierungstechniken der Vorzug zu geben ist, hängt vom behandelten Problem ab. Erst die numerische Rechnung liefert eine Vergleichsmöglichkeit.

Da bei dem Modell der Funkenzündung das nichtlineare Glied eine besondere Struktur besitzt, erwies sich hier eine andere Vorgehensweise für die Linearisierung als sinnvoll (vgl. Abschnitt 3.4.2).

A.1.3 Lösung der Differenzengleichungen

Die Anwendung des Differenzenschemas Gl.(A.1-2) und der Linearisierung führt auf ein Gleichungssystem der Form

$$\begin{aligned}
 -q_0 \cdot s_{0,j+1} + p_0 \cdot s_{1,j+1} &= e_0 \\
 u_1 \cdot s_{0,j+1} - q_1 \cdot s_{1,j+1} + p_1 \cdot s_{2,j+1} &= e_1 \\
 \cdot &\cdot \\
 \cdot &\cdot \\
 \cdot &\cdot \\
 \cdot &\cdot \\
 \cdot &\cdot \\
 u_{N-2} \cdot s_{N-3,j+1} - q_{N-2} \cdot s_{N-2,j+1} + p_{N-2} \cdot s_{N-1,j+1} &= e_{N-2} \\
 u_{N-1} \cdot s_{N-2,j+1} - q_{N-1} \cdot s_{N-1,j+1} &= e_{N-1}
 \end{aligned}
 \tag{A.1-6}$$

Die Koeffizienten u_i , q_i , p_i sind bekannt und die rechten Seiten e_i vorgegeben. Dieses Gleichungssystem mit einer tri-diagonalen Koeffizientenmatrix läßt sich elegant mit einer speziellen Eliminationsmethode lösen, welche die besondere Struktur der Matrix berücksichtigt; sie wird in der Literatur [58,59] als Thomas-Algorithmus bezeichnet. Er lautet in der von Albasingy [34] beschriebenen Form:

$$\text{Setze } \alpha_0 = q_0, \quad s_0 = e_0$$

und berechne

$$\alpha_i = q_i - \frac{u_i \cdot p_{i-1}}{\alpha_{i-1}}, \quad s_i = e_i + \frac{u_i}{\alpha_{i-1}} \cdot s_{i-1} \quad i = 1, \dots, N-1$$

Als Lösung ergibt sich dann

$$s_{N-1,j+1} = -\frac{s_{N-1}}{\alpha_{N-1}} \quad \text{und} \quad s_{i,j+1} = \frac{1}{\alpha_i} \cdot (p_i \cdot s_{i+1,j+1} - s_i)$$

$$i = N-2, \dots, 0$$

A.2 Konstanten für die Differenzengleichungen in Abschnitt 3.4.2

Die Konstanten p_i , q_i , u_i , a_i , h_i , f_i , g_i und v_i der Gl.(3.4-1) und (3.4-2) lassen sich aus folgenden Beziehungen ermitteln:

$$p_0 = 6 \cdot w \qquad q_0 = 6 \cdot w + Le \cdot (\Delta \xi)^2 / \Delta \tau \qquad u_0 = 0$$

$$a_0 = 6 \cdot (1-w) \qquad h_0 = 6 \cdot (1-w) - Le \cdot (\Delta \xi)^2 / \Delta \tau \qquad f_0 = 0$$

$$g_0 = 6 \cdot w + (\Delta \xi)^2 / \Delta \tau$$

$$v_0 = 6 \cdot (1-w) - (\Delta \xi)^2 / \Delta \tau$$

$$p_i = w \cdot (1+1/i) \qquad q_i = 2 \cdot w + Le \cdot (\Delta \xi)^2 / \Delta \tau$$

$$u_i = w \cdot (1-1/i) \qquad a_i = (1-w) \cdot (1+1/i)$$

$$h_i = 2 \cdot (1-w) - Le \cdot (\Delta \xi)^2 / \Delta \tau \qquad f_i = (1-w) \cdot (1-1/i)$$

$$g_i = 2 \cdot w + (\Delta \xi)^2 / \Delta \tau \qquad v_i = 2 \cdot (1-w) - (\Delta \xi)^2 / \Delta \tau$$

$$i = 1, 2, \dots, N-2$$

$$p_{N-1} = 0 \quad q_{N-1} = 2 \cdot w + Le \cdot (\Delta \xi)^2 / \Delta \tau - w \cdot (1 + 1 / (N-1))$$

$$a_{N-1} = 0 \quad h_{N-1} = 2 \cdot (1-w) - Le \cdot (\Delta \xi)^2 / \Delta \tau - (1-w) \cdot (1 + 1 / (N-1))$$

$$u_{N-1} = w \cdot (1 - 1 / (N-1)) \quad f_{N-1} = (1-w) \cdot (1 - 1 / (N-1))$$

$$g_{N-1} = 2 \cdot w + (\Delta \xi)^2 / \Delta \tau \quad v_{N-1} = 2 \cdot (1-w) - (\Delta \xi)^2 / \Delta \tau$$

SymbolverzeichnisLateinische Buchstaben

A	dimensionsloser Wärmeübergangskoeffizient
a	Temperaturleitfähigkeit [cm^2/sec]
B	dimensionslose adiabatische Temperaturerhöhung
Bi	Biot-Zahl
C	Konzentration [Vol-%]
c	Konzentration [g/cm^3]
c_p	spezifische Wärme [$\text{cal}/\text{g } ^\circ\text{K}$]
D	Diffusionskoeffizient [cm^2/sec]
d	"hot spot"-Abmessung [cm]
E	Aktivierungsenergie [cal/mol]
F	Fläche [cm^2]
$(-\Delta H_R)$	Reaktionswärme [cal/g]
k	Geschwindigkeitskonstante
k_0	Stoßfaktor
L	charakteristische Länge [cm]
Le	Lewis-Zahl
m	geometrischer Faktor
n	Reaktionsordnung
p	Druck [atm]
Q	Funkenenergie [cal]
q	Energiedichtefluß [$\text{cal}/\text{cm}^3 \text{ sec}$]
$q_{1,2}$	Wärme [cal/sec]
R	Gaskonstante [$\text{cal}/\text{mol } ^\circ\text{K}$]
r	Reaktionsgeschwindigkeit [$\text{g}/\text{cm}^3 \text{ sec}$]
T	Temperatur [$^\circ\text{K}$]
t	Zeit [sec]

V	Volumen [cm^3]
V_F	Verbrennungsgeschwindigkeit [cm/sec]
w	Gewichtsfaktor
x	Ortskoordinate
$Z_{u,o}$	untere, obere Zündgrenze [Vol-%]

Griechische Buchstaben

α	Wärmeübergangskoeffizient [$\text{cal/cm}^2 \text{ sec } ^\circ\text{K}$]
γ	dimensionslose Konzentration
δ	dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit (Explosionsparameter)
ε	dimensionslose Arrhenius-Konstante
θ	dimensionslose Temperatur
λ	Wärmeleitfähigkeit [$\text{cal/cm sec } ^\circ\text{K}$]
μ	dimensionsloser Energiedichte fluß
ξ	dimensionslose Ortskoordinate
ρ	Dichte [g/cm^3]
τ	dimensionslose Zeit

Indices

a	Kettenabbruch
ad	adiabatisch
i	i -te Komponente
kr	kritischer Zustand
L	Wand
o	Anfangszustand
v	Kettenverzweigung
z	Zündung
∞	Grenzzustand

Sonderzeichen

- * aktives Zwischenprodukt
- Mittelwert
- ∇^2 Laplace-Operator

Literaturverzeichnis

- [1] Jost, W., "Explosions- und Verbrennungsvorgänge in der Gasphase", Springer Verlag, Berlin (1939)
- [2] Lewis, B., v. Elbe, G., "Combustion, Flames and Explosions of Gases", Academic Press, New York (1961)
- [3] Penner, S.S., Mullins, B.P., "Explosions, Detonations, Flammability and Ignition", Pergamon Press, London (1959)
- [4] Frank-Kamenetzki, D.A., "Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik", Springer Verlag, Berlin (1959)
- [5] Semenov, N.N., "Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit", Akademie Verlag, Berlin (1961)
- [6] Gray, B.F., Yang, C.H., Eleventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (1967) 1057
- [7] Zeldovich, Y.B., Barenblatt, G.I., Combust. Flame 3 (1959) 61
- [8] Nabert, K., Schön, G., "Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe", Deutscher Eichverlag, Berlin, 2. Aufl. (1963)
- [9] Coward, H.F., Jones, G.W., "Limits of Flammability of Gases and Vapors", Bur. Mines Bull. 503, Washington (1952)
- [10] Zabetakis, M.G., "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", Bur. Mines Bull. 627, Washington (1965)
- [11] Dittmar, P., et al., Arbeitsschutz Heft 3 (1965) 58
- [12] Gehm, K.-H., Schön, G., Erdöl und Kohle 8 (1955) 419
- [13] Linnet, J.W., Simpson, C.J., Sixth Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publ. New York (1957) 20
- [14] Jost, W., Wagner, H.G., "Der Verbrennungsvorgang in der Gasphase", in Freytag, H.H., "Handbuch der Raumexplosionen", Verlag Chemie, Weinheim (1965)
- [15] Gray, P., Lee, P.R., "Thermal Explosion Theory", in Tipper, C.F.H., "Oxidation and Combustion Reviews" Volume 2, Elsevier, Amsterdam (1967)
- [16] Rice, O.K., et al., J.Amer.Chem.Soc. 57 (1935) 2212, zitiert bei [1] und [13]
- [17] Shtern, V.Ya., "The Gas-Phase Oxydation of Hydrocarbons", Pergamon Press, Oxford (1964)
- [18] Fish, A., Angew.Chem. 40 [2] (1968) 53
- [19] Zinn, J., Mader, C.L., J.Appl.Phys. 31 (1960) 323
- [20] Baule, B., "Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs", Band VI, Partielle Differentialgleichungen, Hirzel-Verlag, Leipzig (1965)
- [21] Gray, P., Harper, M.J., Proc. of the fourth Int.Symp. on the Reactivity of Solids (1960) 283

- [22] Kinbara, T., Akita, K., Combust.Flame 4 (1960) 173
- [23] Thomas, P.H., Trans.Farad.Soc. 54 (1958) 60
- [24] Barzykin, V.V., Merzhanov, A.G., Dokl.Akad.Nauk SSSR 120 (1958) 1271 (Engl. Übersetzung).
- [25] Gray, P., Harper, M.J., Trans. Farad.Soc. 55 (1959) 581
- [26] Hlavacek, V., et al., Collection Czechoslov.Chem.Commun. 35 (1970) 2124
- [27] Hlavacek, V., Can.J.Chem.Eng. 48 (1970) 656
- [28] Squire, W., Combust.Flame 7 (1963) 1
- [29] Adler, J., Enig, J.W., Combust.Flame 8 (1964) 97
- [30] Tyler, B.J., Wesley, T.A.B., Eleventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (1967) 1115
- [31] Fox, L., "Numerical Solution of Ordinary and Partial Differential Equations", Pergamon Press, London (1962)
- [32] Remmer, W., Fortran IV - Unterprogramm RKMN, DRZ Darmstadt (1968)
- [33] Crank, J., Nicolson, P., Proc.Camb.Phil.Soc. 43 (1947) 50
- [34] Albasiny, E.L., Quart.J.Mech.Appl.Math. 13 (1960) 374
- [35] Laidler, K.J., "Chemical Kinetics", Mc Graw-Hill, New York (1965)
- [36] Gimblett, F.G.R., "Introduction to the Kinetics of Chemical Chain Reactions", Mc Graw-Hill, London (1970)
- [37] Bradley, J.N., "Flame and Combustion Phenomena", Methuen, London (1969)
- [38] Gray, B.F., Yang, C.H., J.Phys.Chem. 69 (1965) 2747
- [39] Storey, C., Brit.Chem.Eng. 13 (1968) 1585
- [40] Friedman, M.H., Trans.Farad.Soc. 59 (1963) 1865
- [41] Merzhanov, A.G., Combust.Flame 10 (1966) 341
- [42] Boddington, T., Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press, New York (1963) 287
- [43] Thomas, P.H., Combust.Flame 9 (1965) 369
- [44] Thomas, P.H., Combust.Flame 21 (1973) 99
- [45] Lewis, B., v.Elbe, G., Advances in Chem.Ser. (1958) 15
- [46] Eichinger, R., Krempel, H., Z.Angew.Phys. 12 (1960) 461
- [47] Broihan, F., Angew.Chem. B 20 (1948) 169
- [48] Jost, W., Z.phys.Chem. 196 (1950) 298
- [49] Cremer, H., Chemie Ing.Techn. 44 (1972) 8
- [50] Kozlov, G.I., Seventh Symposium (International) on Combustion, Butterworth, London (1959) 142
- [51] Nemeth, A., Sawyer, R.F., J.Phys.Chem. 73 (1969) 2421

- [52] Sanematsu, H.S., *Combust.Flame* 13 (1969) 1
- [53] Fenn, J.B., *Ind.Eng.Chem.* 43 (1951) 2865
- [54] Lewis, B., v. Elbe, G., *J.Chem.Phys.* 15 (1947) 803
- [55] Badami, G.N., Egerton, A., *Proc.Roy.Soc. (London) Ser.A* 228 (1955) 297
- [56] Villadsen, J.V., Stewart, W.E., *Chem.Engng.Sci.* 22 (1967) 1483
- [57] Villadsen, J.V., "Selected Approximation Methods for Chemical Engineering Problems", *Inst.for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Højskole* (1970)
- [58] v. Rosenberg, D.U., "Methods for the Numerical Solution of Partial Differential Equations", Elsevier, New York (1969)
- [59] Ames, W.F., "Nonlinear Partial Differential Equations in Engineering", Academic Press, New York (1965)
- [60] Smith, G.D., "Numerical Solution of Partial Differential Equations", Oxford University Press, London (1969)
- [61] Kappler, F.R., Unterprogramm TRIDAG, Programmbibliothek des Instituts für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg.
- [62] Conrad, D., *Bundesgesundheitsblatt* Nr. 9 (1963) 139
- [63] Munke, K., Söder, W., *Chem.Techn.* 23 (1971) 262
- [64] Zabetakis, M.G., et al., *Ind.Eng.Chem.* 43 (1951) 2120
- [65] Affens, W.A., *J.Chem.Eng.Data* 11 (1966) 197
- [66] v.Kwiatkowski, K., Dissertation TH Aachen 1966
- [67] Craven, A.D., Foster, M.G., *Combust.Flame* 10 (1966) 95
- [68] Gaube, J., et al., *Chemie Ing.Techn.* 40 (1968) 660
- [69] Nemeth, A., *Magyar Kemiai Folyoirat* 66 (1960) 25
- [70] Hashiguchi, Y., et al., *Int.Chem.Eng.* 6 (1966) 737
- [71] Dittmar, P., "Eigenschaften brennbarer Gase und Dämpfe", in Freytag, H.H., "Handbuch der Raumexplosionen", Verlag Chemie, Weinheim (1965)
- [72] Palmer, K.N., Tonkin, P.S., *J.Appl.Chem. London* 11 (1961) 5
- [73] Yantovskii, S.A., et al., *Int.Chem.Eng.* 7 (1967) 144
- [74] Hunsman, W., *Techn.Überw. München* 9 [8] (1957) 228
- [75] Christner, H., Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg
- [76] Egerton, A., Powling, A., *J.Proc.Roy.Soc. (London) Ser. A* 193 (1948) 172
- [77] Ashman, L.E., Büchler, A., *Combust.Flame* 5 (1961) 113
- [78] Piazza, J.F., et al., *Ind.Eng.Chem.* 43 (1951) 2721
- [79] Nettesheim, G., *Chemie Ing.Techn.* 41 (1969) 773

- [80] Roth, W., et al., J.Chem.Phys. 19 (1951) 1530
- [81] Rose, H.E., Staub 19 (1959) 215
- [82] Rose, H.E., Priede, T., Seventh Symposium (International) on Combustion, Butterworth London (1959) 436
- [83] Dalmai, G., Combust.Flame 2 (1958) 171
- [84] Laffitte, P., Delbourgo, R., Fourth Symposium (International) on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore (1953) 114
- [85] Blanc, M.V., et al., J.Chem.Phys. 15 (1947) 798
- [86] Voigtsberger, P., Bundesarbeitsbl. 6 (1955) 191
- [87] Müller, R., Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg, 1973
- [88] Calcote, H.F., et al., Ind.Eng.Chem. 44 (1952) 2656
- [89] Jost, W., Sieg, L., Z.Elektrochem. 55 (1951) 13
- [90] Conrad, D., (Bundesanstalt für Materialprüfung) Privatmitteilung
- [91] Dittmar, P., et al., Arbeitsschutz Heft 8 (1960) 180
- [92] White, A.G., J.Chem.Soc. London 127 (1925) 672
- [93] Große-Wortmann, H., Chemie Ing.Techn. 46 (1974) 111
- [94] Handbuch zum Dechema-Kursus "Planung und Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer Modelle", Erlangen (1973)
- [95] Lovachev, L.A., et al., Combust.Flame 20 (1973) 259
- [96] Lee, E.St., "Quasilinearization and Invariant Imbedding", Academic Press, New York (1968)
- [97] Marek, M., Hlavacek, V., Chemie Ing.Techn. 40 (1968) 1086

Herrn Prof. Dr. H. Hofmann danke ich für seine vielseitige Unterstützung und seine zahlreichen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich Frau Barth für die Anfertigung der Zeichnungen, Herrn Widlok für die gewissenhaft durchgeführten Messungen, sowie Herrn Schneider und Herrn Scheler für ihre Mitarbeit beim Aufbau der Apparatur.

Lebenslauf

19.1.1940	geboren in Hersbruck Vater : Eduard Kappler, Architekt Mutter: Dorothee, geb. Schweiger
1946 - 1950	Volksschule Hersbruck
1950 - 1959	Oberrealschule Hersbruck (Abitur)
1959 - 1960	Bundeswehr (Leutnant d.Res.)
1961	Baupraktikum
1961 - 1962	Architekturstudium, ETH Zürich
1962 - 1966	Chemiestudium, ETH Zürich (Diplom als Ingenieur-Chemiker)
1.6.1967 - 31.12.1967	Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg
Seit 1.1.1968	Assistent am Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg
Seit 29.7.1967	verheiratet, 2 Kinder

Druck: HOGL Erlangen